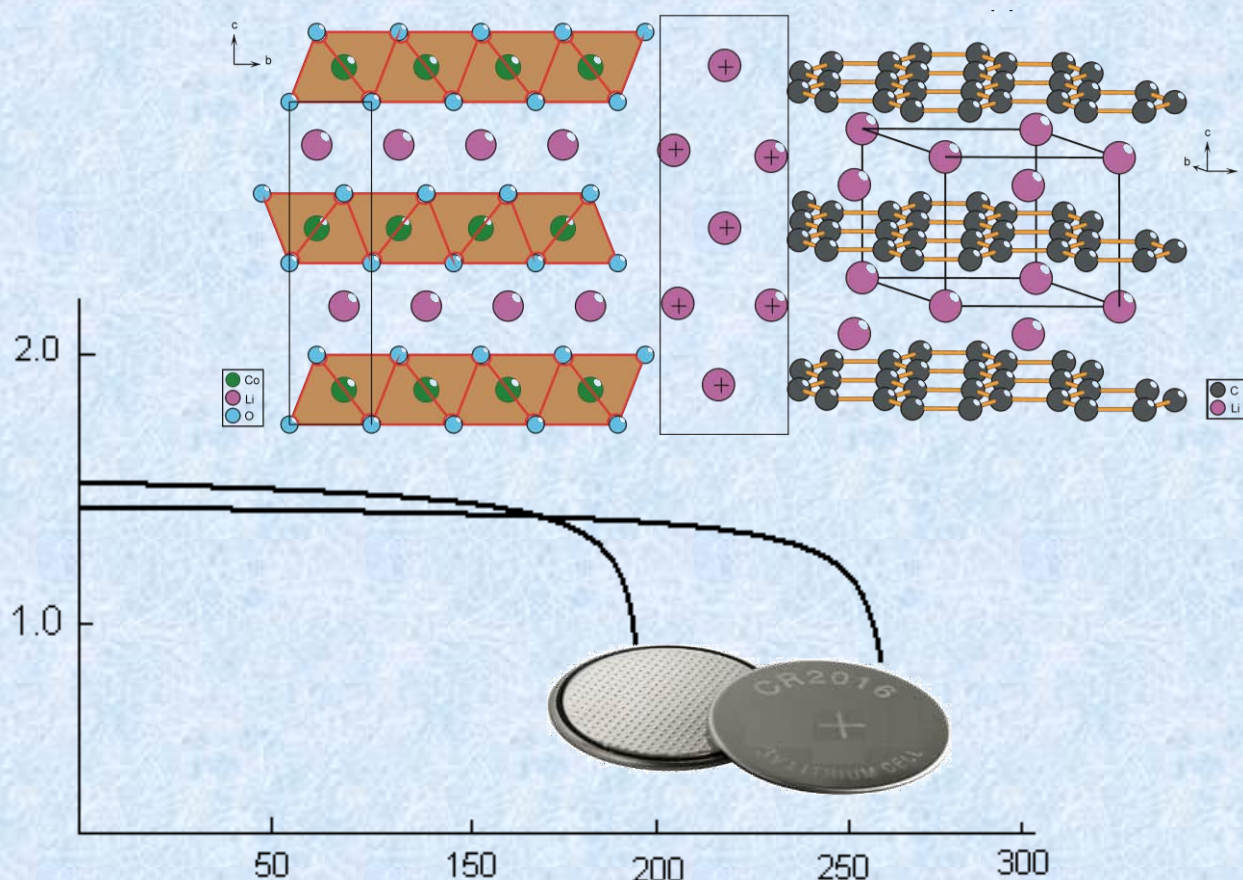




В.В. Павлюк

Хімічні Джерела Електричної Енергії



**Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка**

В.В. Павлюк

ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

Львів - 2024

ЗМІСТ

Вступ

Розділ 1: Фундаментальні аспекти електрохімічних джерел енергії

1.1 Механізм генерації електричної енергії в хімічних джерелах енергії

1.2 Найважливіші характеристики хімічних джерел енергії

1.3 Класифікації хімічних джерел енергії

Розділ 2: Первинні хімічні джерела енергії

2.1 Первинні ХДЄЕ з водним електролітом

2.2 Первинні ХДЄЕ з органічним електролітом

2.3 Резервні первинні ХДЄЕ

Розділ 3: Вторинні хімічні джерела енергії

3.1 Кислотні акумулятори

3.2 Лужні акумулятори

3.3 Металогідридні акумулятори

3.4 Літійові акумулятори

3.5 Високотемпературні хімічні джерела енергії

Розділ 4: Паливні елементи

Розділ 5: Матеріали для хімічних джерел енергії

5.1 Анодні матеріали

5.2 Катодні матеріали

5.3 Електроліти

ВСТУП

Хімічні джерела струму - джерела електричної енергії, яка виробляється шляхом конвертації хімічної енергії в електричну, що складаються з одного чи декількох неперезаряджувальних первинних елементів або перезаряджувальних вторинних елементів (акумуляторів), у тому числі інтегрованих у вироби промислового чи побутового призначення.

Перше хімічне джерело струму було сконструйоване італійським вченим Алессандро Вольта в 1800 році. Елемент Вольта складався із мідної та цинкової пластин занурених у солону воду. Пізніше Вольт з'єднав елементи у батарею, яку ще називають стовп Вольта. У 1836 році англійський хімік Джон Даніель вдосконалив елемент Вольта помістивши мідний та цинковий електрод у розчин сульфатної кислоти. Ця конструкція дістала назву «елемент Даніеля» В 1859 році французький фізик Гастон Планте відкрив свинцево-кислотний акумулятор. Цей тип елемента і до сьогодні використовується в автомобільних акумуляторах. В 1866 році французький хімік Ж.Лекланше створив свій гальванічний елемент (елемент Лекланше), який складається із цинкового стаканчика, заповненого водним розчином амоній хлориду, в який був занурений електрод із марганць(IV) оксиду MnO_2 із графітовим струмовідводом. Модифікація цієї конструкції зараз також використовується у солевих батарейках для різних побутових пристроїв. В 1890 році у Нью-Йорку Конрад Губерт створює перший кишеньковий електричний ліхтар, використавши елемент Лекланше. А вже в 1896 році компанія National Carbon започатковує серійне виробництво перших у світі сухих елементів Лекланше «Columbia».

У цій монографії описані основні типи сучасних хімічних джерел струму, особливу увагу приділено літій-іонним та металогідридним акумуляторам. Описані основні анодні, катодні матеріали та електроліти, які використовуються у цих джерелах струму.

Розділ 1: Фундаментальні аспекти електрохімічних джерел енергії

1.1 Механізм генерації електричної енергії в хімічних джерелах енергії

Утворення електричної енергії в хімічних джерелах струму відбувається за рахунок зменшення вільної енергії струмоутворюючих електричних процесів. В хімічних джерелах електричної енергії (ХДЄЄ) протікає окисно-відновна реакція, в якій окисник і відновник просторово розділені. Напівреакція окиснення протікає на аноді, а напівреакція відновлення – на катоді. Вивільнені на аноді електрони через зовнішнє електричне коло (навантаження) попадають на катод ХДЄЄ, де вони витрачаються на відновлення окисника. Іонне перенесення зарядів всередині ХДЄЄ забезпечується електролітом (Рис.1.1). Регулюючи параметри зовнішнього електричного кола, можна керувати протіканням самочинної окисно-відновної реакції, яка відбувається в ХДЄЄ.

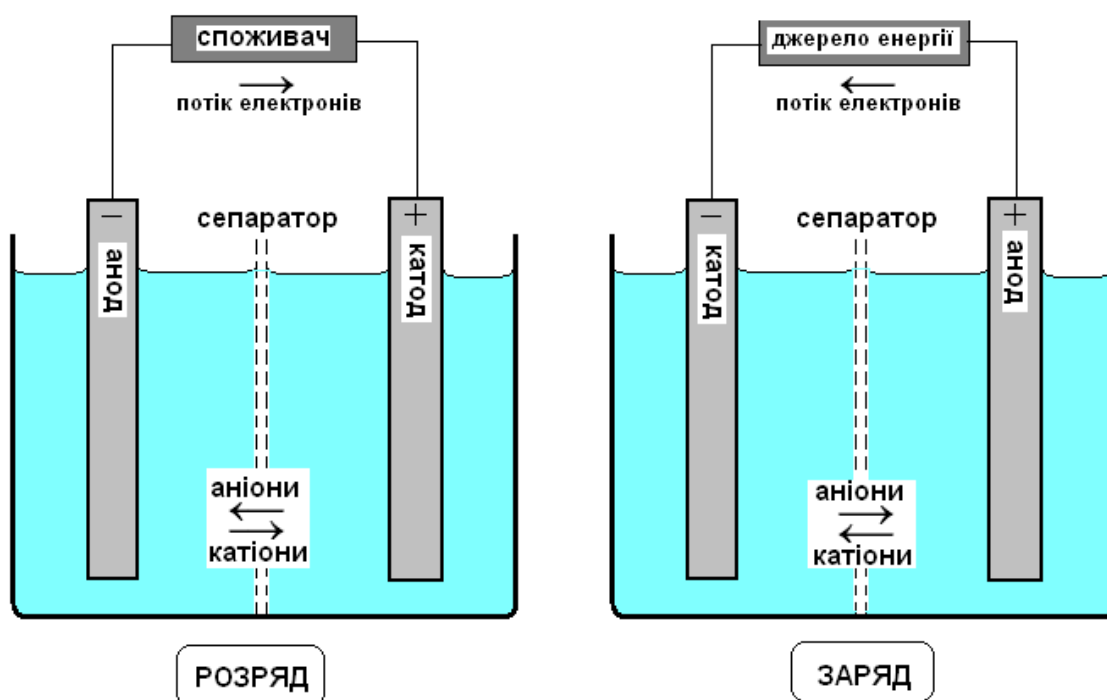
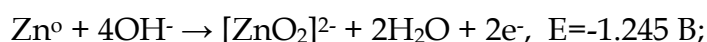


Рис.1.1. Іонний та електронний потоки у схематичному ХДЄЄ під час процесів розряду та заряду.

Для прикладу розглянемо механізм функціонування ртутно-цинкового ХДЕЕ. Анодом у цьому елементі є пористий цинковий електрод, а катод складається із оксиду ртуті з додатком графіту, який нанесено на нікелевий струмовідвід. Електричну систему цього ХДЕЕ можна записати наступним чином:



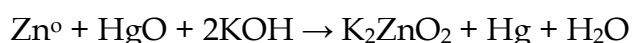
Напівреакція окиснення (анод):



Напівреакція відновлення (катод):



Сумарна струмоутворююча реакція:



Особливістю цього джерела струму є відсутність побічних електродних реакцій, що забезпечує стабільність розрядних характеристик і дозволяє використовувати його як джерело стандартної напруги в різних контрольно-вимірювальних приладах

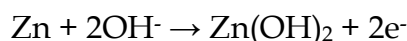
У більш складних випадках, коли паралельно із основною струмоутворюючою реакцією протікають побічні процеси, електрорушійна сила (ЕРС) ХДЕЕ плавно змінюється під час розряду. Наприклад, у солевому марганцево-цинковому елементі Лекланше реалізована система:

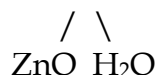


На катоді та на аноді протікає декілька струмоутворюючих реакцій. На початку функціонування елемента, коли рН електроліту наближається до 5 на аноді протікає реакція:



В амонійно-хлоридному електроліті при рН > 5 іони цинку утворюють амікатні комплекси $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]\text{Cl}_2$ ($n \geq 2$). По мірі витрачання амоній хлориду спостерігається реакція гідролізу хлориду цинку, а по мірі постійного росту рН вище 5, яке відбувається під дією катодного процесу, спостерігається також випадання осаду $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, який механічно екранує поверхню анода. Ці умови сприяють протіканню іншої струмоутворюючої реакції:





Не менш складні реакції протікають також на катоді цього елемента. На початку, коли електроліт має слабо кислу реакцію, спостерігається відновлення марганець диоксиду з утворенням добре розчинного марганець хлориду. Також при цьому збільшується основність розчину електроліту і механізм процесу змінюється. Оскільки в лужному середовищі марганцю диоксид нерозчинний, то розряд протікає в твердій фазі піролюзиту, згідно реакції:



Варто зауважити, що далеко не всі окисно-відновні реакції можуть бути використані в ХДЕЕ. Складний комплекс електрохімічних, технологічних і економічних вимог значно звужує число реакцій придатних до використання в ХДЕЕ.

1.2 Найважливіші характеристики хімічних джерел енергії

Практична цінність ХДЕЕ визначається сукупністю їх електричних, експлуатаційних та економічних характеристик.

Електричні характеристики ХДЕЕ

Електрорушійна сила $\Delta\varepsilon$ (ЕРС) – це різниця термодинамічних потенціалів ХДЕЕ при рівноважних умовах:

$$\Delta\varepsilon = E_{\text{к}} - E_{\text{а}},$$

де ε – електрорушійна сила джерела енергії; $E_{\text{к}}$ – термодинамічний потенціал катода; $E_{\text{а}}$ – термодинамічний потенціал анода.

Електрорушійна сила ХДЕЕ є пов'язана з вільною енергією Гіббса) наступним співвідношенням:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -zF\Delta\varepsilon,$$

звідси

$$\Delta\varepsilon = -\Delta G / zF,$$

де ΔG - вільна енергія Гіббса; ΔH - зміна ентальпії сумарної струмоутворюючої реакції; T - температура; ΔS - зміна ентропії сумарної струмоутворюючої реакції; z - число електронів, які беруть участь в елементарному акті реакції; F - число Фарадея ($F = 96485 \text{ С моль}^{-1}$).

Для прикладу обчислимо електрорушійну силу елемента Даніеля при стандартних умовах:

струмоутворююча реакція $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$,

ентальпія реакції $\Delta H = -210.1 \text{ кДж моль}^{-1}$,

ентропія реакції $\Delta S = -7.2 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$,

температура $T = 298 \text{ К}$,

число Фарадея $F = 96485 \text{ С моль}^{-1}$,

число електронів $z = 2$,

електрорушійна сила $\Delta \varepsilon = -\Delta G / zF = -(-208000 / 2 \cdot 96485) = 1.1 \text{ В}$.

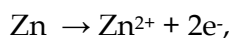
Електрорушійна сила ХДЄЄ залежить від концентрації, температури та тиску.

Концентраційна залежність описується рівнянням Нернста:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{zF} \cdot \sum \nu_i \cdot \ln c_i,$$

де ε° - стандартна електрорушійна сила джерела енергії; R - універсальна газова постійна, ν_i - стехіометричний фактор; c_i - концентраційний фактор.

Для прикладу розглянемо напівреакцію з елемента Даніеля:



концентрація $c_{\text{Zn}^{2+}} = 0.1 \text{ моль/л}$,

стандартний потенціал $\varepsilon^\circ (\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.76 \text{ В}$,

температура $T = 298 \text{ К}$,

число Фарадея $F = 96485 \text{ С моль}^{-1}$,

число електронів $z = 2$,

універсальна газова

постійна $R = 8.31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{C_{Zn(s)}}{C_{Zn^{2+}}} = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{1}{C_{Zn^{2+}}} = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln C_{Zn^{2+}} = -0.79 \text{ В.}$$

Отже, зменшення концентрації з 1 моль/л (стандартні умови) до 0.1 моль/л приводить до зміни потенціалу на -0.03 В.

Залежність ЕРС від температури та тиску виражається відповідно рівняннями:

$$\varepsilon_T = \varepsilon^{\circ} + \frac{(T - 298)\Delta S}{zF},$$

та

$$\varepsilon_p = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln p,$$

де T – температура; p – тиск.

Напруга розімкненого кола (U_{PK}) – включає суму потенціалів на границі різних металів зовнішнього електричного кола. Достатньо довго ЕРС і U_{PK} вважали тотожними, однак звично $ЕРС > U_{PK}$. Це зумовлено або нестехіометричністю активних матеріалів, або варіаціями в складі електроліту джерела.

Номінальна розрядна напруга ($U_{розр}$) – усереднена величина між початковою (U_n) та кінцевою (U_k) напругами при розряді заданим струмовим навантаженням за визначених умов. Залежність напруги від часу розряду (або заряду) називають розрядною (або зарядною) кривою ХДЕЕ (рис.1.2)

Розрядний струм (I_p) – це струм який протікає у замкнутому колі при підключенні зовнішнього джерела споживання електричної енергії (розрядне навантаження). Процес розряду можна проводити при різних навантаженнях, тобто у замкнутому електричному колі буде протікати струм заданої величини.

Зазвичай прийнято на розрядних кривих навантаження позначати $\frac{1}{t}C$, наприклад, $1C$ коли джерело втрачає ємність за 1 годину розряду, $0.5C$ - втрачає ємність за 2 години і т.д. (рис.1.2)

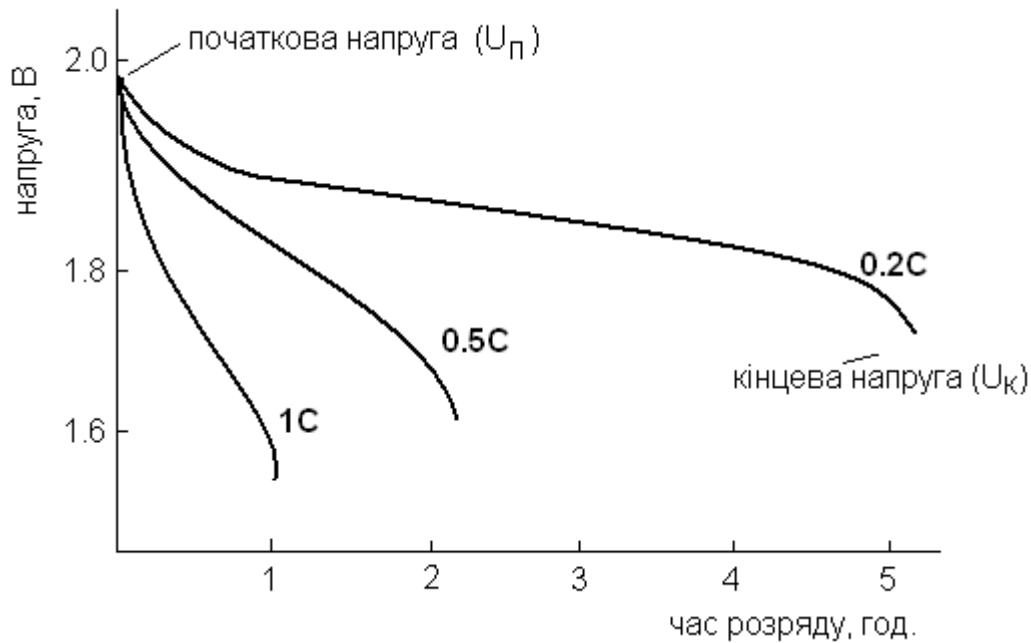


Рис.1.2. Розрядна крива свинцевого акумулятора при різних навантаженнях.

При дослідженні заряд-розрядних характеристик, як правило струм розряду беруть у 10 разів меншим чим струм заряду. Розряд високими струмами приводить до активації побічних процесів та зменшення ресурсу джерела енергії.

Заряд-розрядні криві ХДЄЕ можуть приводитися також як залежність напруги від ємності ($\text{mA}\cdot\text{год}$ або %), див. рис.1.3.

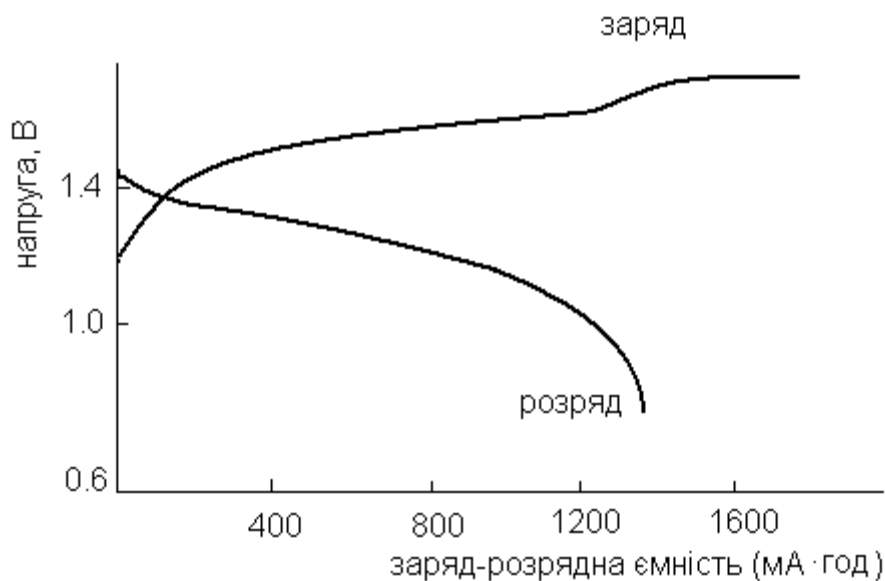


Рис.1.3. Заряд-розрядні криві металогібридного акумулятора.

Номинальна розрядна ємність(C) – це кількість електрики, яку ХДЄЄ віддає для досягнення заданої кінцевої розрядної напруги за визначених умов. При проведенні розряду у гальваностатичному режимі розрядна ємність визначається як добуток сили струму I на час розряду t :

$$C = I \cdot t$$

Одиницею вимірювання є ампер година ($A \cdot год$).

Питома ємність(c)- – це кількість електрики, яку ХДЄЄ віддає для досягнення заданої кінцевої розрядної напруги віднесена до маси джерела:

$$c = \frac{I \cdot t}{m},$$

де I - сила розрядного струму; t - час розряду; m - маса джерела.

Вимірюється питома ємність у $A \cdot год/кг$ або $mA \cdot год/г$.

Питома енергоємність(W) – це кількість електричної енергії, яка припадає на одиницю маси або об'єму ХДЄЄ:

$$W = \frac{U_{розр} \cdot I \cdot t}{m} = U_{розр} \cdot c$$

або

$$W = \frac{U_{розр} \cdot I \cdot t}{V},$$

де $U_{розр}$ – номінальна розрядна напруга; I - сила розрядного струму; t - час розряду; c - ємність джерела; V - об'єм джерела.

Вимірюється питома енергоємність у $Вт год/кг$ або $Вт год/л$ і використовують її для порівняння та оцінки хімічних джерел струму. Порівняння енергетичних характеристик деяких первинних та вторинних джерел струму приведено у табл.1.1.

Внутрішній опір (R_i) – параметр, який включає омичну і поляризаційну складову. Величина внутрішнього опору залежить від провідності електроліту і електродних матеріалів, розмірів та конструкції ХДЄЄ. Чим менше значення внутрішнього опору тим більший струм може віддати джерело. Зазвичай, чим

більші розміри ХДЄЄ, тим менше значення його внутрішнього опору і більша потужність.

Таблиця 1.1 Енергетичні характеристики деяких типів ХДЄЄ

ХДЄЄ	Питома енергоємність, Вт год/кг		
	Теоретична, Вт год/кг	Практична	
		Вт год/кг	Вт год/л
Zn // MnO ₂	336	50-80	120-150
Cd // Ni(OH) ₂	209	50	100
Zn // Ni(OH) ₂	209	60	180
PbO ₂ // Pb	170	30	50
Ni-MH	380	60	80
Li-ion	500-550	150	220

Омічну складову внутрішнього опору можна виміряти наступним чином. При навантаженні джерела струмом i_1 за декілька секунд заміряють значення напруги U_1 , а потім збільшують струм до величини i_2 і заміряють зменшену напругу U_2 . Омічну складову внутрішнього опору R_i визначають за формулою:

$$R_i = \frac{U_1 - U_2}{i_2 - i_1} = \frac{\Delta U}{\Delta i}$$

Оцінити приблизну величину внутрішнього опору можна також по величині струму короткого замикання ($I_{к.з.}$)

Більш точно визначити внутрішній опір можна на основі імпедансних вимірювань.

Експлуатаційні характеристики ХДЄЄ

В результаті експлуатації електричні характеристики ХДЄЄ погіршуються: зменшується номінальна напруга, зменшується ємність джерела, росте внутрішній опір та інше. Серед важливих експлуатаційних характеристик слід виділити термін дії, ресурс, збереженість заряду, температурний інтервал роботоздатності джерела, токсичність та інші (табл.1.2).

Термін дії ХДЄЄ – інтервал часу, протягом якого джерело зберігає паспортні характеристики, які подаються підприємством-виготочачем. Термін дії сучасних ХДЄЄ 3-5 років, але окремих типів може сягати десятиріч.

Ресурс ХДЄЄ – оцінюють числом заряд-розрядних циклів, які повинен витримати акумулятор. Ресурс акумулятора залежить від глибини розряду, наприклад, при глибині розряду 30% нікель-кадмієва батарея має ресурс 2000 циклів, при глибині розряду 80% - 800 циклів, а при глибині розряду 100% - 500 циклів.

Збереженість заряду ХДЄЄ – це властивість джерела зберігати ємність за час зберігання при розімкненому зовнішньому колі. Мірою втрати ємності за час зберігання є величина відносного саморозряду S_t (%):

$$S_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%$$

де C_0 – ємність у попередньому циклі заряд-розряд; C_t – ємність через час t при тих самих умовах розряду.

Саморозряд спричинений як електрохімічними властивостями, так і конструкційними особливостями джерела.

Таблиця 1.2 Експлуатаційні характеристики деяких типів ХДЄЄ

	Ресурс (кількість циклів)*	Термін дії (роки)	Саморозряд д (%/місяць)	Темпера- турний Інтервал (°C)	Токсичність компонентів
Zn // MnO ₂	500	5	2	-10 + 65	низька
Cd // Ni(OH) ₂	2000	5	15-20	-20 + 45	висока
Zn // Ni(OH) ₂	500	3	15-20	-10 + 50	середня
PbO ₂ // Pb	500	3	3-5	-30 + 50	висока
Ni-MH	800	3	20-30	-10 + 40	середня
Li-ion	800-1000	3-5	8-15	-20 + 60	середня

*при глибині розряду 30%.

Кулонівська ефективність батареї визначається таким чином:

$$\eta_c = Q_{\text{розряд}} / Q_{\text{заряд}}$$

де η_c - Кулонівська ефективність,

$Q_{\text{розряд}}$ - кількість заряду під час циклу розряду,

$Q_{\text{заряд}}$ - кількість заряду під час циклу заряду.

З часом, при неправильній експлуатації деяких типів акумуляторів (наприклад, нікель-кадмієвого) проявляється *ефект пам'яті* – часткова втрата ємності внаслідок неповного розряду батареї перед встановленням її на заряд. Цей ефект приводить також і до зменшення ресурсу джерела.

Суттєвими є і *економічні характеристики* енергії, яку виробляють ХДЕЕ, а саме її собівартість. Слід зауважити, що вартість енергії одержаної від ХДЕЕ значно перевищує вартість енергії одержаної від гідроелектростанцій та теплоелектростанцій.

1.3 Класифікації хімічних джерел енергії

Хімічні джерела струму історично поділяють за різними характеристиками: за перебігом електрохімічного процесу, за енергетичними характеристиками, за розміром та інше.

За **перебігом електрохімічного процесу** ХДЕЕ поділяють на первинні і вторинні. У первинних джерелах протікає необоротна електрохімічна реакція, а у вторинних – оборотна. Первинні ХДЕЕ називають ще гальванічними елементами. Гальванічний елемент – хімічне джерело струму, яке названо в честь Луїджі Гальвані. Принцип дії гальванічного елемента базується на електрохімічній взаємодії двох металів через електроліт, що спричинює появу у замкнутому колі електричного струму. До вторинних джерел струму належать акумулятори. Окрему групу складають електрохімічні генератори – паливні елементи (рис. 1.4)

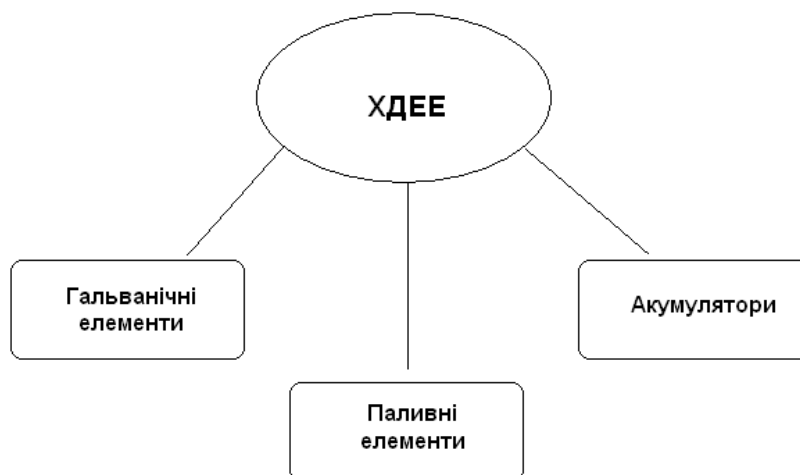


Рис. 1.4. Поділ хімічних джерел електричної енергії.

Класифікацію ХДЕЕ за **енергетичними діапазоном** та галузями практичного використання відображає табл. 1.3.

Класифікація за формою та розміром

Мініатюрні батареї та батареї для побутової техніки і портативних пристроїв виготовляють дискової (таблеткові елементи для годинників і мікропроцесорних плат), циліндричної та призматичної форм (батареї для фото, аудіо- та відео- апаратури мобільні телефони, батареї для ноутбуків і.т.д.)

У промислових масштабах побутові ХДЕЕ випускаються типорозмірів, які відповідають стандартам визначеним Міжнародною Електротехнічною Комісією (МЕК, англ. *International Electrotechnical Commission, IEC*). МЕК – міжнародна організація стандартизації в галузі електричних, електронних та суміжних технологій, яка узгоджує стандарти із Міжнародною організацією по стандартизації (ISO). Окрім назв типорозмірів ХДЕЕ згідно МЕК використовуються також назви згідно національного державного стандарту (ДСТ) та широко розповсюдженої американської назви. Загальноживані ХДЕЕ циліндричної та призматичної форми мають також і побутову назву (табл.1.4).

Таблиця 1.3. Класифікація ХДЄЄ за енергетичними діапазоном та галузями використання.

Енергетичний діапазон	Тип	Приклади ХДЄЄ	Застосування
100 мВт год–2 Вт год	Мініатюрні батареї	Zn-MnO ₂ , Zn-Ag ₂ O, Li-I ₂	Електронні годинники, калькулятори, імплантовані медичні пристрої
2 Вт · год–100 Вт год	Батареї для побутової техніки та портативних пристроїв	Zn-MnO ₂ , Zn-HgO, Cd-Ni(OH) ₂ металгідридні, літієві ХДЄЄ	Радіо-, телеприймачі, мобільні телефони, фото та відео-апаратура, електроінструмент, іграшки.
100–600 Вт год	Стартерні батареї	Pb-PbO ₂ , Cd-Ni(OH) ₂	Автомобільна та тракторна техніка
20–650 кВт год 3 МВт год	Тягові батареї	Pb-PbO ₂ , Zn-O ₂ , Металгідридні	Електронавантажувачі, електромобілі, локомотиви. Підводні човни
250 Вт год–5 МВт год	Стаціонарні батареї	Pb-PbO ₂ , Cd-Ni(OH) ₂	Локальні енергетичні накопичувачі, резервні енергетичні установки
5–100 МВт год	Батареї для нівелювання пікових навантажень	Pb-PbO ₂ , Na-S Li-FeS	Національні та локальні енергетичні системи.

Таблиця 1.4. Стандартні розміри та назви побутових ХДЕЕ циліндричної та призматичної форми

Ромір (мм)	Назва МЕК	Назва ДСТ	Американська назва	Побутова назва
47.8 x 16			A	
54.1 x 19			B	
46.0 x 23.9	R14	343	C	
57.2 x 31.8	R20	373	D	велика
42.9 x 9.9	R03	286	AAA	пальчикова, тонка
47.8 x 13.5	R6	316	AA	пальчикова
3.3 x 11.4			O	
26.9 x 11.2			N	
33.3 x 13.5			R	
47.8 x 41	3R12	3336		квадратна (4.5 В)
	6LR61			Крона (9 В)

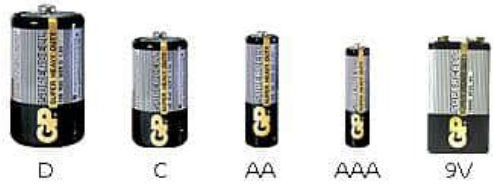
У назвах МЕК перед літерою R можуть бути літери, які означають тип джерела, наприклад, Н – металогідридна батарея, L – лужна та інші.

Приклади побутових ХДЕЕ які випускають провідні світові виробники приведено на рис. 1.5 (компанія Duracell), рис. 1.6 (компанія Golden Peak, GP) рис. 1.7 (компанія Varta).

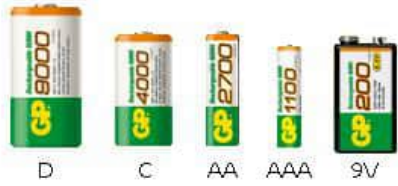


Рис. 1.5. Побутові ХДЕЕ компанії Duracell

Гальванічні елементи



Металогідридні акумулятори



Спеціальні батареї



Рис. 1.6. Побутові ХДЕЕ компанії GP

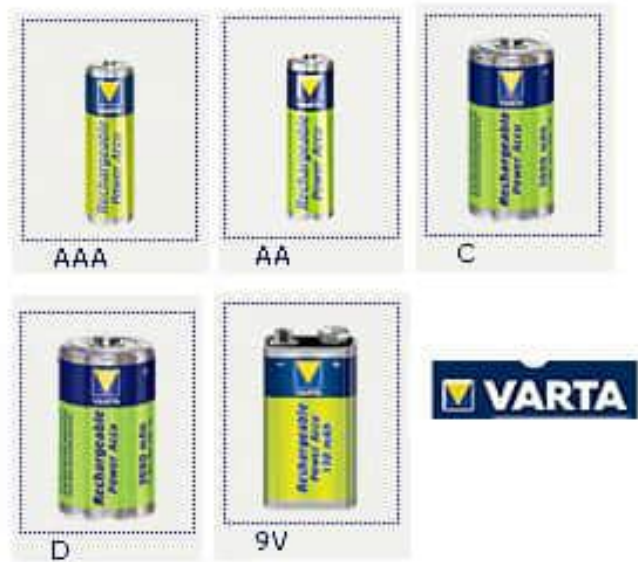


Рис. 1.7. Побутові ХДЕЕ компанії Varta

Для дискових (таблеткових) хімічних джерел енергії (рис.1.8) згідно стандарту МЕК (IEC) запропоновано позначення, наприклад, CR2016, SR516 та інші. Перша літера ідентифікує тип електрохімічної системи (табл.1.5). Цифри вказують розмір елемента – діаметр та висоту, наприклад, CR2016 це Li-MnO₂ елемент діаметром 20 мм та висотою 1.6 мм. Ємність та розміри для деяких дискових елементів приведено в таблиці 1.6.



Рис.1.8. Елементи дискового (а) та таблеткового типу (б)

Компанії виробники можуть вводити свої позначення для елементів, наприклад, GP60BVH означає: GP – назва компанії, число, 60 – ємність, BVH – тип системи.

Таблиця 1.5. Літерний код МЕК для елементів дискового типу

Літерний код	Електрохімічна система	Електроліт	Номінальна напруга	Кінцева напруга
L	Zn-MnO ₂	лужний	1.5	1.0
S	Zn-Ag ₂ O	лужний	1.5	1.2
C	Li-MnO ₂	органічний	3	2.0
B	Li-CF _x	органічний	3	2.0
G	Li-CuO	органічний	1.5	1.2

Таблиці 1.6. Ємність та розміри для деяких дискових елементів.

Ємність, мА год	Розміри елемента, мм (позначення МЕК)				
	30 - 50	9.5 x 2.0 (920)	11.6 x 2.0 (1120)	12.5 x 2.0 (1220)	16.0 x 2.0 (1620)
100 - 170	23.0 x 2.0 (2320)	24.5 x 2.0 (2420)	20.0 x 2.5 (2025)	24.5 x 3.0 (2430)	20.0 x 3.2 (2032)
200	27.0 x 2.0 (2720)				
450	27.0 x 3.81 (2738)				
850	37.0 x 3.96 (3740)				

1.4 Основні методи дослідження ХДЄЄ

Циклічна вольтамперометрія

В електрохімії циклічна вольтамперометрія (CV) є методом потенціодинамічного вимірювання. У циклічному вольтамперометричному експерименті потенціал робочого електрода змінюється лінійно в залежності від часу. На відміну від вольтамперометрії з лінійною розгорткою, після досягнення встановленого потенціалу в експерименті CV потенціал робочого електрода змінюється в протилежному напрямку, щоб повернутися до початкового потенціалу. Ці цикли зміни потенціалу можуть повторюватися багато разів. Залежність струму від прикладеної напруги (тобто потенціалу робочого електрода), представляється у вигляді циклічних вольтамперограм. Циклічна вольтамперометрія зазвичай використовується для дослідження електрохімічних властивостей батарей. Дослідження проводяться у триелектродній електрохімічній комірці.

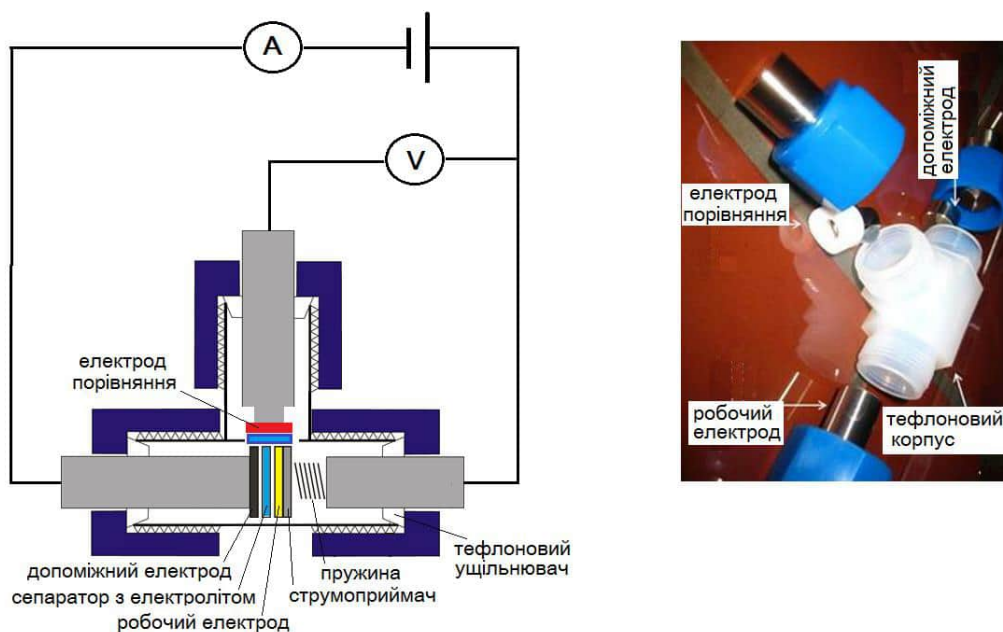


Рис.1.9. Триелектродна комірка для циклічної вольтамперометрії

Хронопотенціометрія

Назва хронопотенціометрія свідчить про те, що цей метод заснований на визначенні залежності потенціалу від часу при заданому значенні струму або при зміні струму за певним законом.

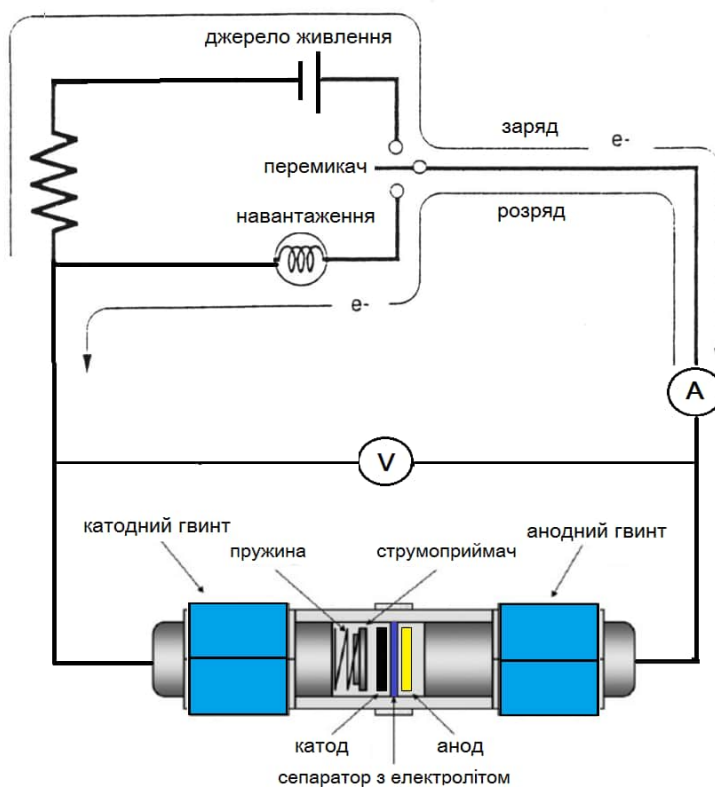


Рис.1.10. Схема хронопотенціометричного дослідження

Електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС)

Одним з найбільш інформативних методів дослідження структур на поверхні металів являється електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС). Цей метод можна застосувати для дослідження будь-яких типів твердих та рідких матеріалів – іонних, ковалентних, змішаних, а також діелектриків. Імпедансна спектроскопія є особливо ефективною для дослідження електрохімічних процесів перенесення заряду у складних гетерогенних системах, включаючи границі розділу фаз електрод-електроліт, електродні поверхні та особливості їх мікроструктури. Останім часом метод електрої імпедансної спектроскопії утвердився як один з основних методів дослідження електродних матеріалів та електрохімічних систем електрод-електроліт. Порівняно з іншими методами фізичних досліджень імпедансна спектроскопія забезпечує достатньо високу точність для доволі широкого діапазону частот діючого сигналу і дає обширну інформацію про властивості електрохімічних систем.

Електрохімічний імпеданс зазвичай вимірюється за допомогою невеликого сигналу збудження. Це робиться для того, що відповідь електрохімічної комірки на це збудження була псевдо-лінійною. В лінійній (або псевдо-лінійній) системі відгук струму на синусоїдальний потенціал буде синусоїдою із тією ж частотою, але зсунутою по фазі (див Рис.1.11).

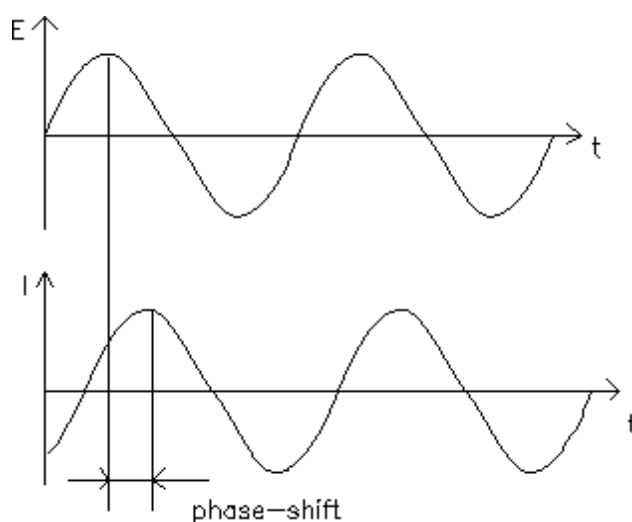


Рис.1.11. Синусоїдальний відгук струму в лінійній системі.

Сигнал збудження, виражений у вигляді функції від часу, має вигляд:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

де E_t потенціал в момент часу t , E_0 амплітуда сигналу, а ω є радіальною частотою. Залежність між радіальною частотою ω (виражається в радіанах/секунду) і частотою f (виражається в герцах) є наступною:

$$\omega = 2\pi f \quad (2)$$

У лінійній системі, сигнал відповіді зсунутий по фазі (Φ) і має різну амплітуду, ніж I_0 :

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (3)$$

Вираз, аналогічно закону Ома, дозволяє розрахувати опір системи, як:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (4)$$

Імпеданс виражається через величину Z_0 і фазовий зсув Φ .

Якщо відкласти синусоїдальний сигнал $E(t)$ на X-осі графіка і синусоїдальний сигнал відгуку $I(t)$ на Y-осі, то результат являє собою овал (Рис.1.12). Цей овал відомий як "фігура Ліссажу". Аналіз фігур Ліссажу на екранах осцилографів був загальноприйнятий метод вимірювання імпедансу задовго до появи сучасних EIS приладів.

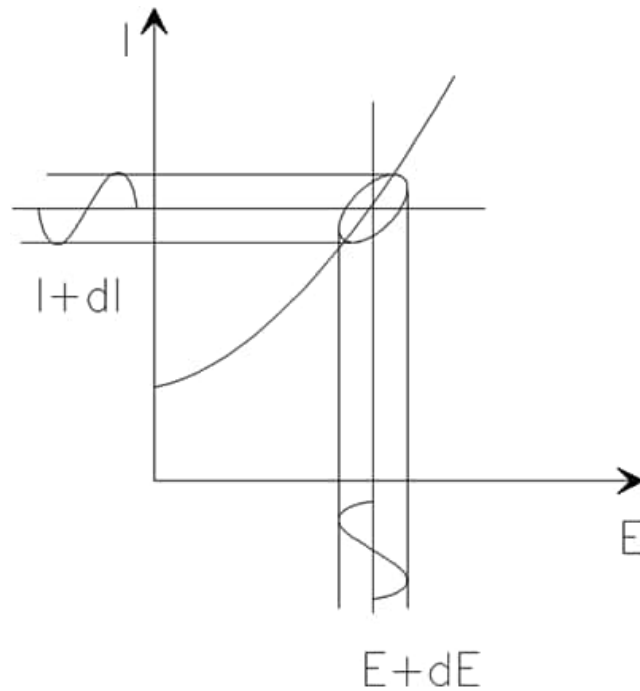


Рис.1.12.. Походження фігури Ліссажу

Із залежності Ейлера:

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi \quad (5)$$

імпеданс можна виразити як комплексну функцію. Потенціал можна записати як:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (6)$$

та відгук струму як:

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (7)$$

Імпеданс представлений у вигляді комплексного числа має вигляд:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos\phi + j\sin\phi) \quad (8)$$

Повний комплексний опір (імпеданс) комірки можна записати також наступним чином: $Z = Z' - jZ''$, де Z' - активна (дійсна), Z'' - реактивна (уявна) складові імпедансу.

Схема приведення імпедансних досліджень приведено на Рис. 1.13. а еквівалентна схема для опису процесів в хімічному джерелі електричної енергії (ХДЕЕ).

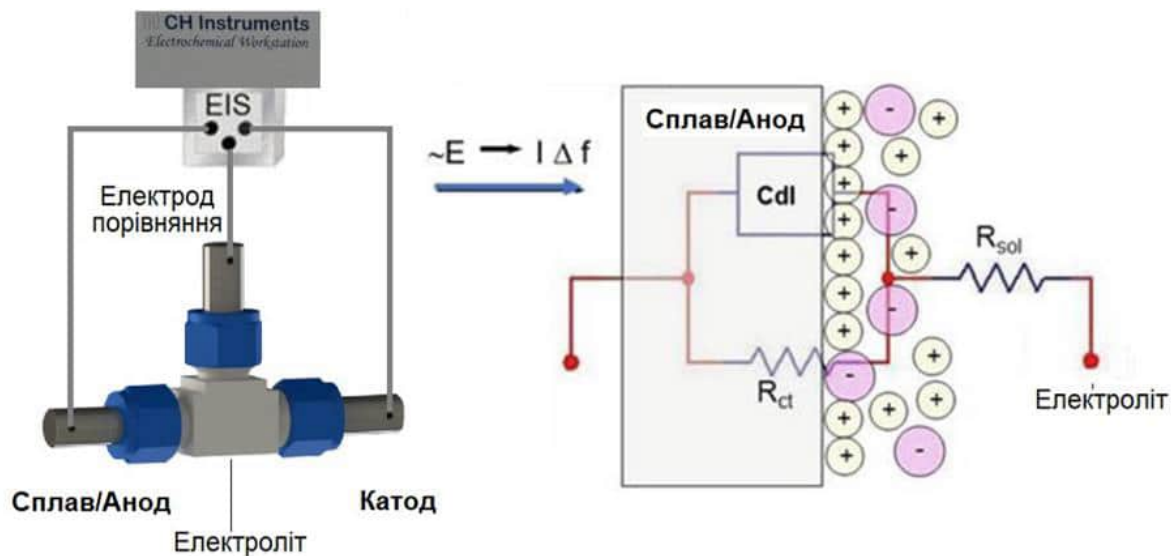


Рис. 1.13. Імпедансні дослідження електрохімічних процесів металічного електроду.

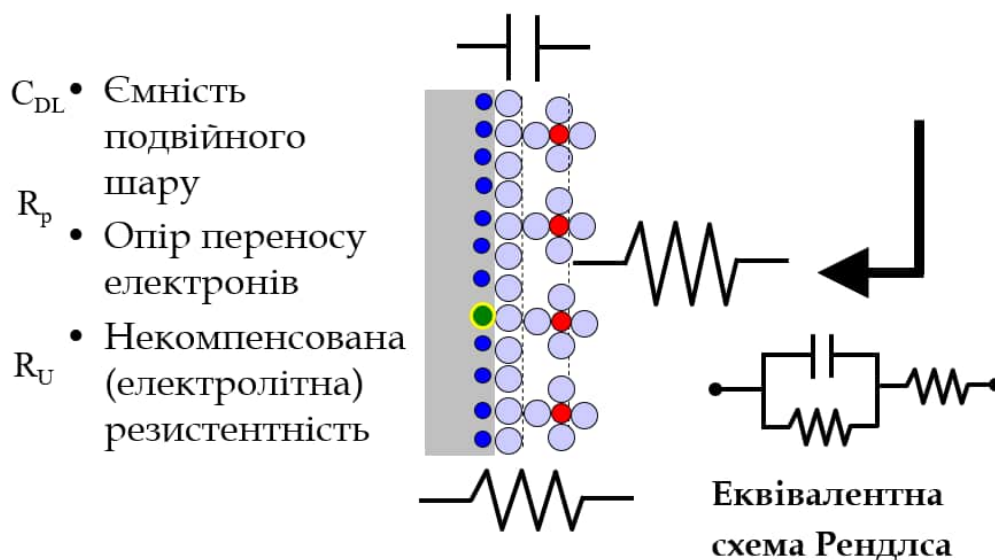


Рис. 1.14. Еквівалентна схема для ХДЕЕ

Графічна залежність $Z(\omega)$ в координатах Z' , Z'' (координати Найквіста) називається годографом імпедансу, або його спектром (Рис. 1.15).

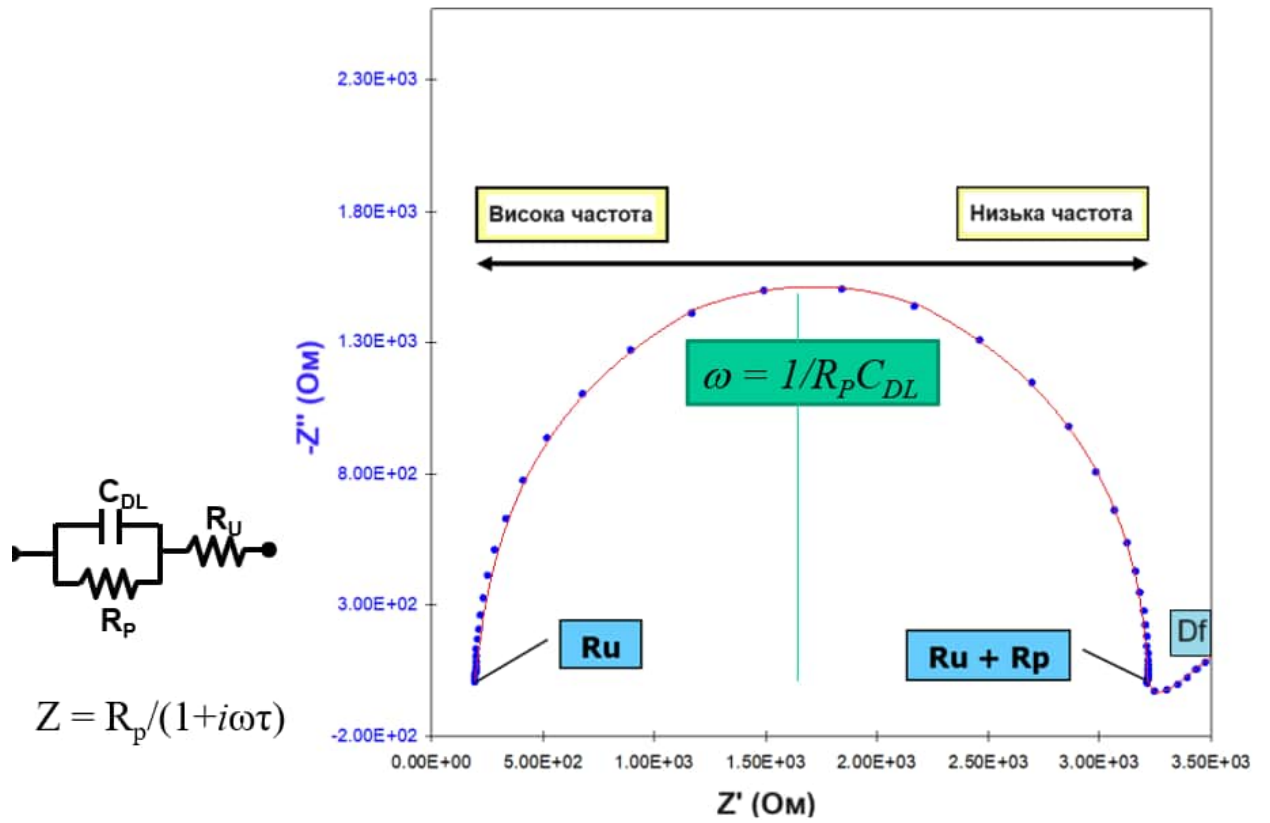


Рис. 1.16. Комплексний графік Найквіста.

Розділ 2: Первинні хімічні джерела електричної енергії (ПХДЕЕ)

Первинні хімічні джерела енергії із-за необоротності протікаючих у них реакціях неможливо перезаряджати і тому надаються тільки для одноразового вичерпання енергії. Розряджений елемент до подальшої роботи непридатний.

Як анод у первинних джерелах енергії часто використовують чисті метали такі як Zn, Cd, Mg, Li, Ca та інші, а катодом служать оксиди (MnO_2 , PbO_2 , HgO , CuO), сульфіди (FeS , FeS_2 , TiS_2) або галогеніди (AgCl , PbCl_2).

Первинні ХДЕЕ класифікують за природою електроліту, а резервні елементи виносять в окрему групу (рис.2.1). Як водні електроліти часто використовують розчини калій гідроксиду, сульфатної кислоти або NH_4Cl . Для приготування органічних електролітів, як правило беруть 1М розчин LiClO_4 у апротонних органічних розчинниках таких як пропілен карбонат (ПК), або γ -бутиролактон (γ -БЛ), або у диметилформамід (ДМФА), або у диметилсульфоксид (ДМСО) та інші. Резервні елементи зберігають у сухому вигляді без електроліту. Джерело заповнюється електролітом безпосередньо перед використанням і електролітом може бути, наприклад, морська вода, що дозволяє використовувати їх як джерело живлення торпедних установок.

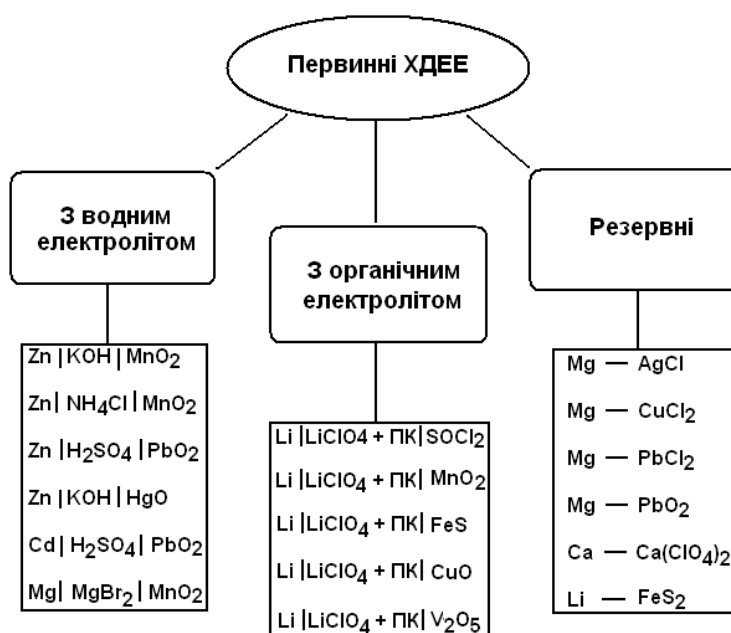


Рис.2.1. Класифікація первинних хімічних джерел енергії та їх приклади.

2.1 Первинні ХДЕЕ з водним електролітом

Елемент Вольта

У 1800 році італійський вчений Алессандро Вольта вперше спостерігав протікання електричного струму в елементі який складався із мідної та цинкової пластин занурених у розчин сульфатної кислоти (рис. 2.2). ЕРС елемнта $(-)Zn | H_2SO_4 | Cu (+)$ складає 0.9 В

На цинковому електроді відбувається його окиснення до катіонів Zn^{2+} , які переходять у розчин де протиіонами є аніони SO_4^{2-} , які утворюються внаслідок дисоціації сульфатної кислоти. На мідному електроді проходить реакція відновлення іонів гідрогену до молекулярного водню. Сумарний електрохімічний процес виражається схемою:

- цинковий електрод: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
- мідний електрод: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$

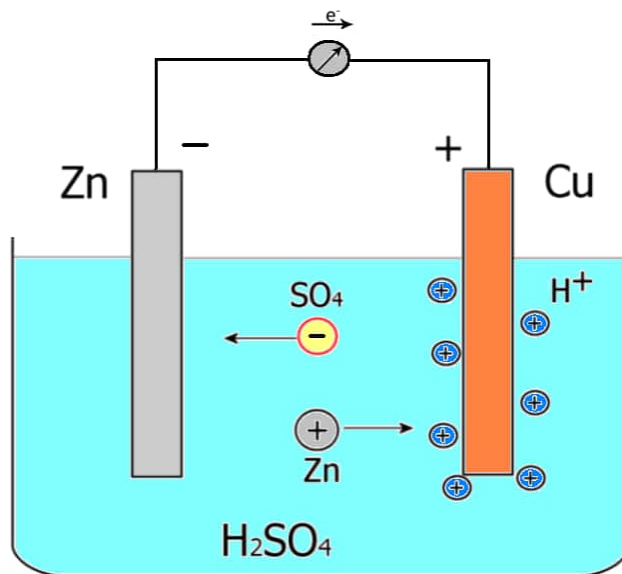


Рис. 2.2. Схема елемента Вольта

Згодом Вольт склав півметровий стовп із з'єднаних між собою кілець цинку, мідді та сукна зволожених розчином сульфатної кислоти, отримавши батарею напругою відчутною для людини. Музейний експонат та схему «Вольтового стовпа» приведено на рис.2.3.

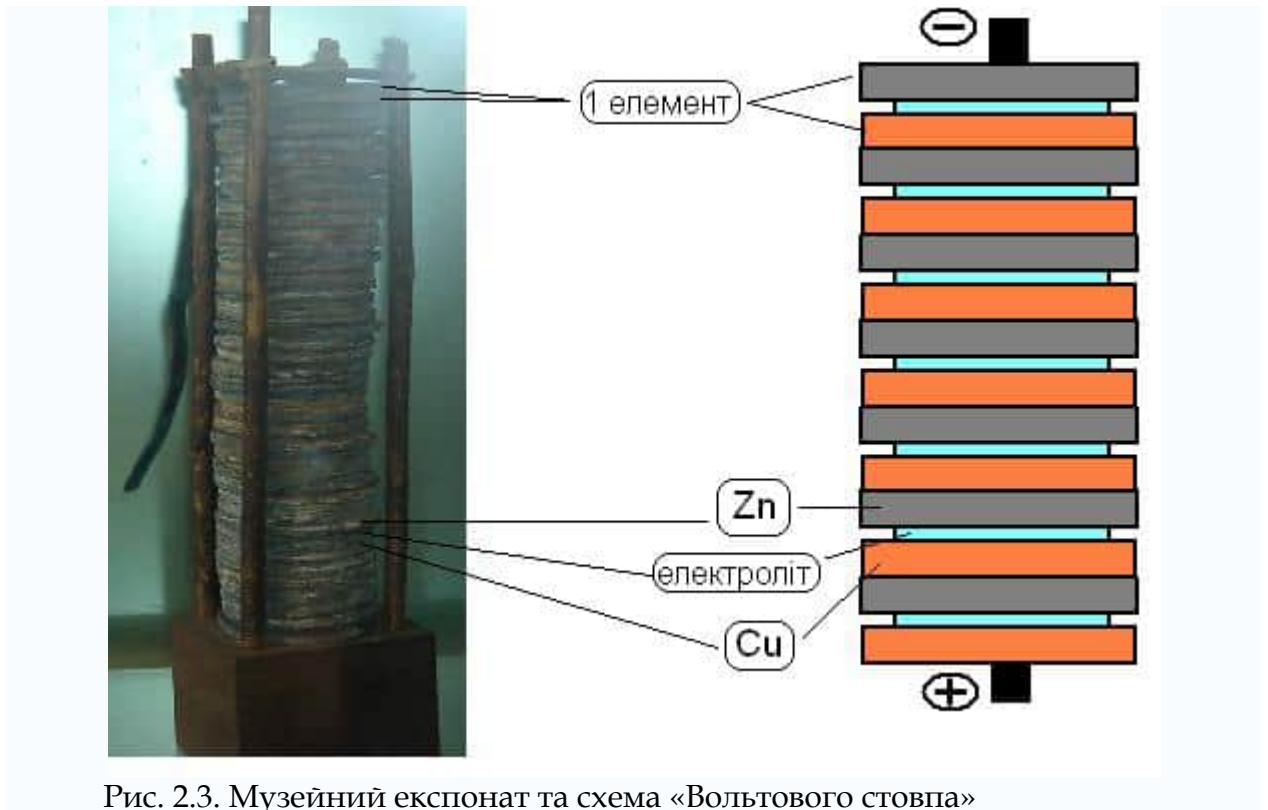
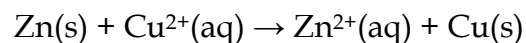


Рис. 2.3. Музейний експонат та схема «Вольтового стовпа»

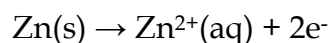
Елемент Даніеля

Гальванічний елемент Даніеля був створений у 1836 році британським хіміком і метеорологом Джоном Фредеріком Даніелем. Теоретична ЕРС цього елемента є 1.1 В і сумарна електрохімічний процес описується реакцією:



Елемент Даніеля складається із двох півелементів з'єднаних електрохімічним ключем через який відбувається перенесення іонів між ними (Рис.2.4). У першому півелементі цинковий електрод занурений у розчин цинк сульфату ZnSO_4 , а у другому – мідний електрод занурений у розчин CuSO_4

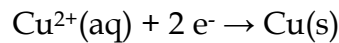
Потенціал цинкового півелемента обчислено за реакцією:



$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{C_{\text{Zn(s)}}}{C_{\text{Zn}^{2+}}} = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln C_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$\varepsilon^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ В}$$

Потенціал мідного півелемента обчислено за реакцією:



$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln C_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$\varepsilon^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ В}$$

Отже,

$$\text{ЕРС} = \varepsilon^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varepsilon^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1.1 \text{ В.}$$

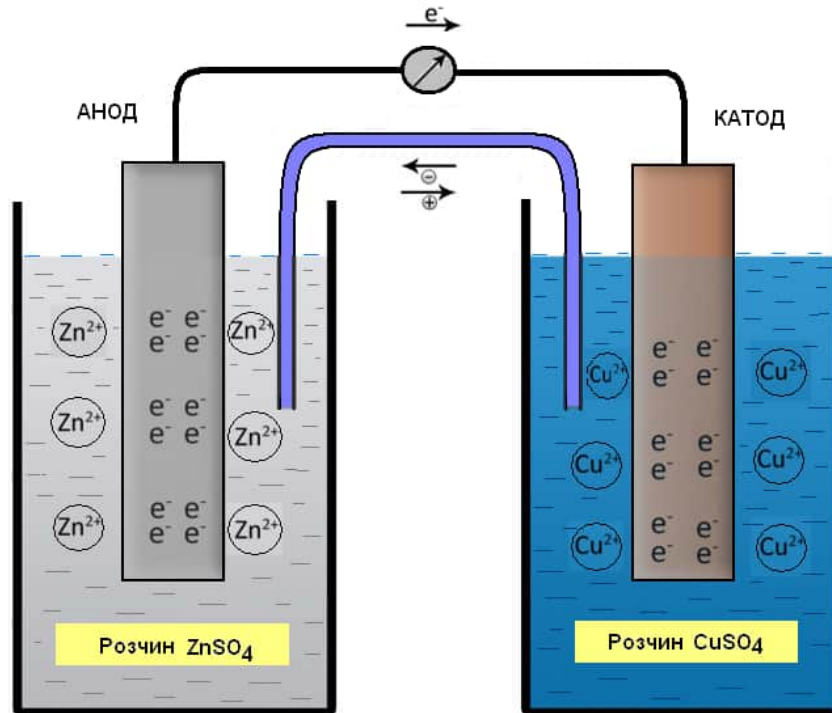


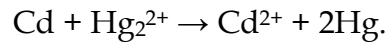
Рис. 2.4. Схема гальванічного елемента Даніеля

Нормальний елемент Вестона

Нормальний елемент Вестона є ртутно-кадмієвим гальванічним елементом, ЕРС якого є стабільною в часі та має добру відтворюваність для серії елементів. Використовується у метрології як еталон напруги. Сконструйований у 1892 році Едуардом Вестоном (Edward Weston); офіційно прийнятий для метрологічних цілей в 1908 році. Висока відтворюваність і стабільність ЕРС зумовлені однозначністю фазового складу і відсутністю побічних реакцій.

Позитивний електрод складається із ртуті, яка контактує із пастами на основі Hg₂SO₄ і CdSO₄ · 8/3H₂O. Від'ємний електрод – 8-12.5% розчин кадмію в Hg (амальгама), який контактує із пастою на основі CdSO₄ · 8/3H₂O. Електролітом

служить 0.03-0.08 н розчин кадмій сульфату CdSO_4 . Схему нормального елемента Вестона приведено на рис. 2.5. Струмоутворююча реакція:



Розрізняють насичений та ненасичений нормальні елементи. Насичений елемент містить електроліт який є насиченим розчином кадмій сульфату (при робочій температурі CdSO_4 більше не розчиняється).

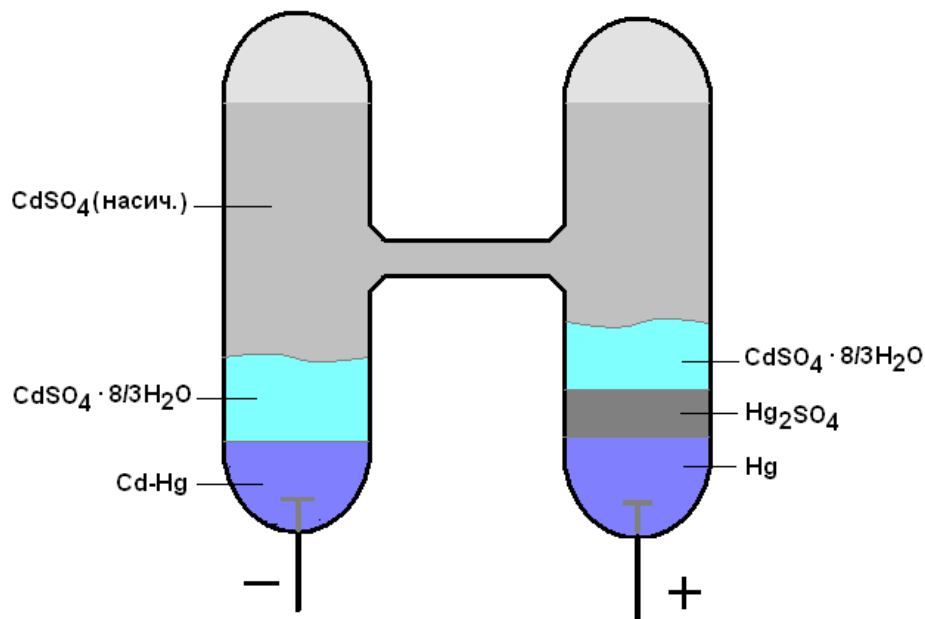


Рис. 2.5. Схема нормального елемента Вестона

Теоретична ЕРС насиченого елемента при 20°C складає $E(20^\circ\text{C}) = 1.018636 \text{ В}$. Серійно випускаються елементи класів точності 0.005, 0.002, 0.001, 0.0005 і 0.0002. Залежність ЕРС насиченого елемента від температури описується рівнянням:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon(20^\circ\text{C}) - 4.06 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta T - 9.5 \cdot 10^{-7} \cdot \Delta T^2 + 10^{-8} \cdot \Delta T^3,$$

де $\Delta T = T - 20^\circ\text{C}$.

Ненасичені нормальні елементи Вестона випускаються класу точності 0.02.

Окрім елемента Вестона нормальним елементом є також елемент Кларка у якому замість кадмію використовується цинк (ртутно-цинк-амальгамний елемент).

Терміни дії нормального елемента Вестона можуть сягати десятиріч. Ці елементи є екологічно небезпечні і при виході із ладу повинні підлягати утилізації.

Цинк-марганцеві первинні джерела електричної енергії

Цей елемент був винайдений Лекланше в 1866 р. У цинк-марганцевому елементі Лекланше реалізована система:



В сучасних джерелах анод виготовляють з цинкового сплаву із невеликим вмістом Pb (0.3 ваг. %) і Cd (0.1 ваг. %), які додають для покращення механічних властивостей. З огляду на шкідливість кадмію його успішно заміняють на Mn.

Для виготовлення катоду використовують натуральний або синтетичний манган диоксид (піролюзит, MnO_2) в суміші з графітом (до 10 %). Цю суміш ретельно перемішують з електролітом до одержання однорідної катодної маси.

Електролітом у цьому елементі є насичений розчин амоній хлориду. Типовий склад електроліту нерозрядженого джерела у вагових відсотках є: NH_4Cl – 28 %, ZnCl_2 – 16%, H_2O – 56%. В залежності від виробника вміст цинк хлориду може бути зменшений до 9 %. Для запобігання висиханню електроліту добавляють крохмаль або SiO_2 до утворення гелеподібної маси. Схема цинк-марганцевого елемента Лекланше показано на рис. 2.6.

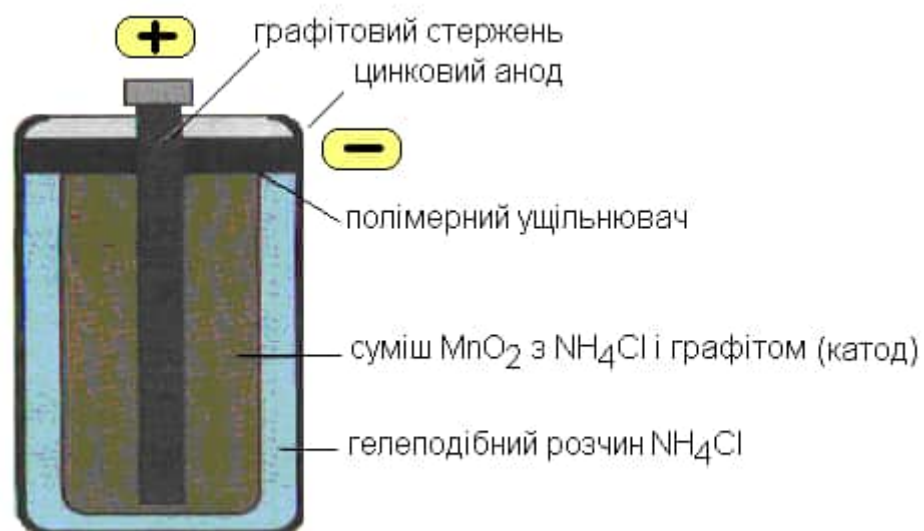
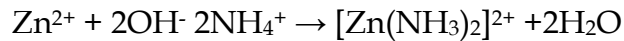


Рис. 2.6. Схема цинк-марганцевого елемента Лекланше

На початку функціонування елемента (рН електроліту є в межах 5) на аноді протікає реакція:

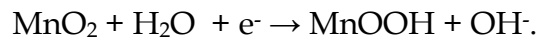


При рН > 5 іони цинку утворюють аміакатні комплекси $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]\text{Cl}_2$ ($n \geq 2$):

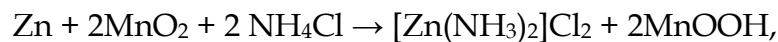


Комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ є малорозчинним, але при подальшому електрохімічному розряді утворюється більш розчинний комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

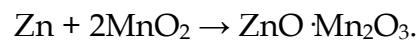
На катоді протікає електрохімічна реакція:



Сумарна струмоутворююча реакція може бути записана:



або у вигляді твердофазної реакції:



ЕРС елемента Лекланше складає 1.5 В. У промисловості випускаються батареї з паралельно сполучених елементів в широкому інтервалі напруг від 1.5 до 510 В та різної ємності.

Лужно-марганцеві джерела електричної енергії

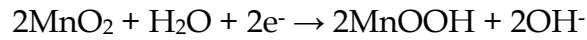
Батареї, в яких як електроліт використовують лужні розчини, називаються лужними батареями. Типовими є марганцево-цинковий елемент.

Цей елемент був винайдений Лекланше в 1865 р. Цей тип батареї був вдосконалений в 19 столітті. В 1940-х роках Рубель досягнув значного прогресу у вдосконаленні лужно-цинкових батарейок і виготовив цинковий порошок з великою поверхнею для запобігання пасивації цинку. Катод складається із манган діоксиду (піролюзит, MnO_2) в суміші з графітом (до 10 %).

Розряд лужно-марганцевих елементів проходить за електрохімічною реакцією на аноді і катоді. Під час розряду матеріал негативного електроду, цинк,

окиснюється, утворюючи оксид цинку, в той же час MnO_2 на позитивному електроді відновлюється до MnOOH :

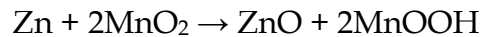
Реакція на катоді:



Реакція на аноді:



Загальна реакція:



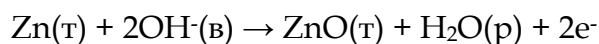
Початкова напруга лужно-марганцевої батареїки приблизно 1,5 В. Питома енергія сягає 50-80 Вт год/кг. У лужно-марганцевих батареїках використовується концентрований водний розчин лугу (30-45% KOH) як електроліт. Амальгамований цинковий порошок використовувався як матеріал негативного електроду для запобігання цинкової корозії та пасивації. Через шкідливість ртуті недавно були розроблені лужно-марганцеві батареїки без її використання, додавався натомість до цинкового порошку індій, вісмут та інші добавки. Добавки індію до цинкового порошку найбільш ефективний спосіб вдосконалення характеристик джерела.

Елементи Zn-HgO та Cd-HgO

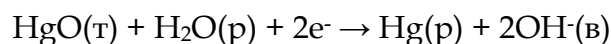
Ця система, загальновідома як «ртутна комірка», складається з аноду (амальгами цинку), електроліту (концентрований водний розчин KOH , насичений іонами цинку з цинк оксиду), і катоду (оксид ртуті або графіт) :



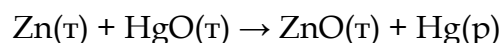
Анодна реакція:



Катодна реакція:



Загальна реакція:



Дві важливі речі, які потрібно відмітити – інваріантність розчину електроліту і постійні хімічні потенціали реагентів і продуктів в процесі розряду. ЕРС джерела складає 1.357 В. Можна частково збільшувати ЕРС, якщо додавати MnO_2 до катодної суміші.

В основному електролітом є 40% КОН, насичений цинк оксидом, який використовуються як інгібітор корозії. Інколи КОН замінюють на NaOH. Анодом здебільшого є пориста спресована циліндрична таблетка з амальгамованого цинкового порошку.

Катодна таблетка складається з суміші оксиду ртуті та добре подрібненого графіту (5-10%) який додають, щоб збільшити електронну провідність і зменшити об'єднання ртуті, що утворюється під час розрядження. Катод завжди має більшу ємність ніж анод. Тому комірка є «цинк обмеженою», то ж у вичерпаній комірці немає цинку, що призводить до корозії й спричиняє розвитку тиску водню в комірці.

Ртутні комірки мають практичну питому ємність понад $400A \text{ год}/\text{дм}^3$ і питому енергію $550 \text{ Вт год}/\text{дм}^3$. В додаток, на розрядній кривій спостерігається чітке горизонтальне плато навіть за умов тривалої розрядки. Горизонтальне плато кривої називається «рівноважною областю» і може простягатися на 97% ємності комірки (рис.2.7).

Джерела енергії, базовані на оксидних системах цинку та ртуті, відповідають вимогам широкого кола практичного використання, в основному стосується мініатюрного портативного електронного обладнання, де відносно стійкий вольтаж вимагається впродовж довгих періодів розрядки.

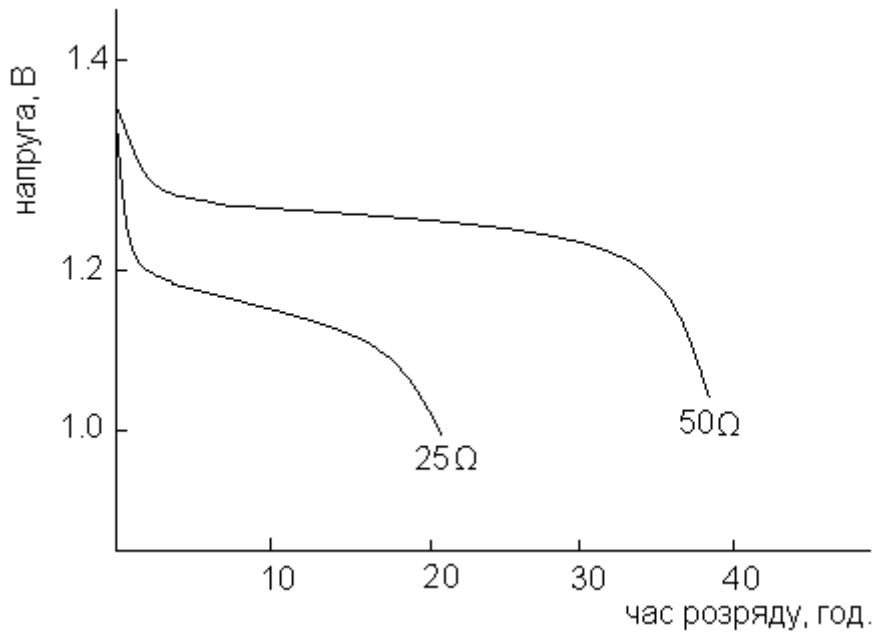


Рис. 2.7. Розрядні криві елемента Zn-HgO при різних навантаженнях

Заміщення цинку кадмієм дає елемент з ЕРС = 0.90 В, з характеристиками дуже схожими до цинк-меркурієвих оксидних системах, описаних вище, але які мають здатність зберігатися та використовуватися при екстремальних температурах (від - 55 до 80°C) завдяки низькій розчинності оксиду кадмію навіть в концентрованому КОН. Цинк-меркурієві елементи успішно використовувались навіть при 180°C.

Хром-цинковий елемент (Грене-Бунзена-Поггендорфа)

Створення хром-цинкового елемента почалося з 1841 року незалежно трьома відомими хіміками Грене, Бунзеном і Поггендорфом. Хоча конструкційно елементи відрізнялися між собою, але електрохімічна система була однаковою. Анодом був цинк, катодом – пресований графіт, а електролітом – водний розчин сульфатної кислоти (10% або 20%) і калій бихромату (10% або 20%). Суть електрохімічного процесу в тому, що цинк переходить в розчин, а на графітовому нерозчинному електроді виділяється водень.

Накопичуючись на електроді, водень поляризує елемент, зменшуючи його електрорушійну силу. Для запобігання такому зменшенню ЕРС в розчин вводять розчин калій бихромату, який окиснює гідроген і таким чином «деполяризує»

елемент. Описаний елемент дає дуже стійку електрорушійну силу ($EPC = 2\text{ В}$) при дуже малому опорі електроліту. Працює елемент до тих пір, поки не розчиниться увесь цинк, або поки не відновиться деполяризатор. Під час роботи елемента розчин стає зеленим, оскільки $K_2Cr_2O_7$ переходить в $Cr_2(SO_4)_3$. Сумарна струмоутворююча реакція:

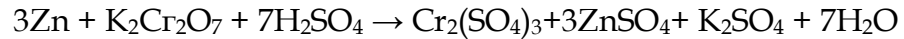


Схема хром-цинкового елемента Грене-Бунзена-Поггендорфа показана на рис. 2.8. Питома енергія елемента складає 75–90 Вт год/кг

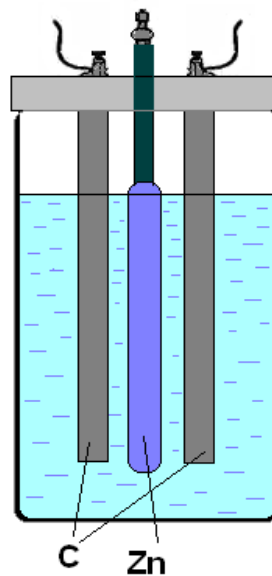
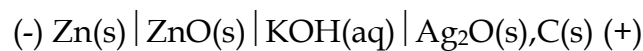


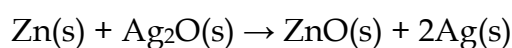
Рис. 2.8. Схема хром-цинкового елемента

Zn-Ag₂O елемент

Цинк-срібнооксидний елемент можна записати як:



Основні властивості цинк-срібних оксидних елементів подібні до цинк-ртутнооксидних систем, за виключенням вищої EPC і значно зростаючими витратами. Загальна реакція комірки така



розрахована EPC становить 1.593 В, що добре узгоджується з EPC комерційних комірок – 1.60 В. Питома енергоємність складає 150 Вт год/кг, або 650 Вт год/дм³). Оскільки Ag_2O має високий електричний опір, то до аноду загалом додається 1-

5%(масових) графіту. Коли елемент розряджений, срібло що утворюється покращує провідність. Деякі виробники використовують гранулярний Ag_2O , інші використовують суміш Ag_2O та AgNiO_2 , обидва є активними катодними матеріалами. Сепаратори повинні бути стійкими до високих рН і, оскільки оксид срібла є трохи розчинним в сильних основах, мають забезпечувати міграцію іонів срібла до аноду. Переважна більшість цих елементів виробляється для побутових цілей. Наприклад, електронні годинники та інші прилади з рідкокристалічними діодними (LSD) дисплеями вимагають струми 3 – 10 μA , і батареї (з NaOH в якості електроліту) з високим опором є придатними. З іншого боку, годинники з світло-випромінюючими діодними дисплеями (LED) чи з LSD дисплеями, разом з додатковим електричним освітленням чи будильником, вимагає батареї з низьким внутрішнім опором, що можуть зберігати стабільний вольтаж впродовж подачі імпульсів струму аж до 70 mA за 1 чи 2 с. Схема таблеткового типу цинк-срібнооксидного елемента показано на рис 2.9.

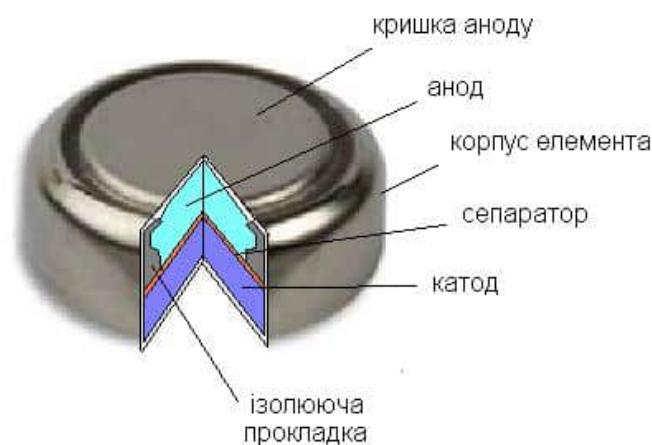


Рис. 2.9. Схема цинк-срібнооксидного елемента

Метал-кисневі батареї

Ряд комірок були розроблені, в яких використовують кисень повітря як катодний реагент. Багато недавніх покращень в метал-повітряних батареях можуть бути приписані дослідженням, проведеним у 1960-их роках на повітряних електродах з

високою густиною струму для водень/кисневих паливних елементів використовуючи водні електроліти.

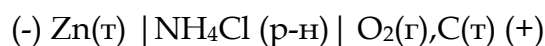
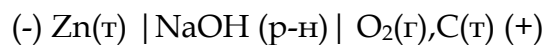
Найбільш очевидними перевагами кисневого катода є мала маса та висока ємність. В більших промислових комірках можуть бути одержані густини енергії до 200 Вт год/кг і питомою ємністю 150 А год/дм³. З іншого боку каталітична поверхня повинна бути забезпечена для ефективного перенесення зарядів на оксигеновому катоді, але електрод за своєю природою чутливий до концентраційної поляризації. Історія метал-повітряних батарей починається більш ніж 100 років тому з роботи Мейхе, який модифікував комірку Лекланше замістивши звичайний марганцевий катод (MnO₂) сумішшю платини і порошку карбону. Успішні промислові акумулятори комірки змінюються з добре відомих 500 ампер-годинних рідких цинк-повітряних акумуляторів розроблених для залізничних сигналів у 1930 роках до більш сучасних допоміжних звукових батарей і високоемнісних /високострумних первинних промислових систем.

Ряд комірок були розроблені, в яких використовують кисень повітря як катодний реагент. Багато недавніх покращень в метал-повітряних батареях можуть бути приписані дослідженням, проведеним у 1960-их роках на повітряних електродах з високою густиною струму для водень/кисневих паливних елементів використовуючи водні електроліти.

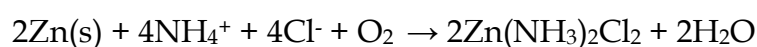
Найбільш очевидними перевагами кисневого катода є мала маса та безмежною ємністю.

Найбільш вживані це цинк-кисневі (рис. 2.10), магній-кисневі та алюміній-кисневі елементи.

Цинк-кисневі елементи можуть використовувати як електроліт NaOH або NH₄Cl:



Струмоутворююча реакція для останнього елемента може бути записана як:

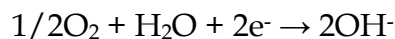


В магній- та алюміній-кисневих елементах електролітом може бути розчин кам'яної солі або морська вода.

На аноді відбувається реакція:



а на катоді:



Сумарна струмоутворююча реакція:

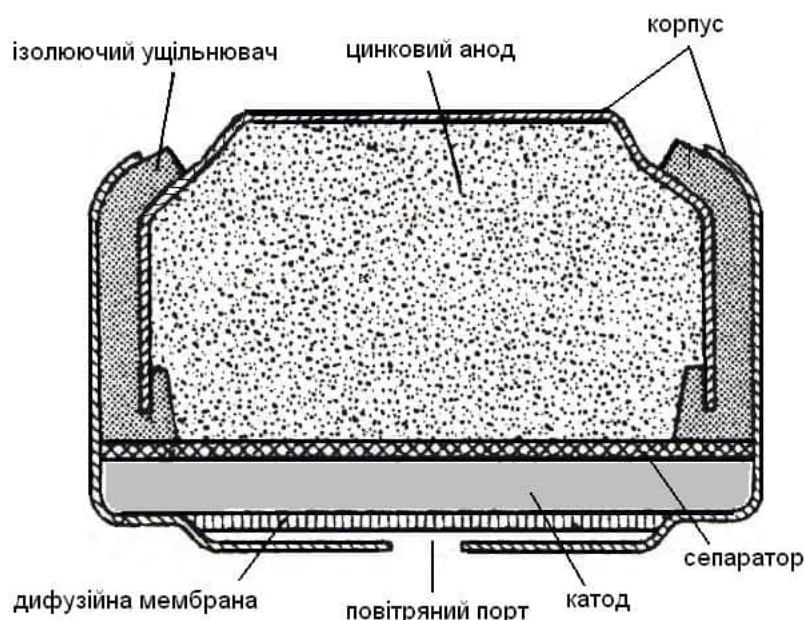
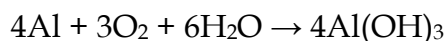


Рис. 2.10. Схема цинк-кисневого елемента

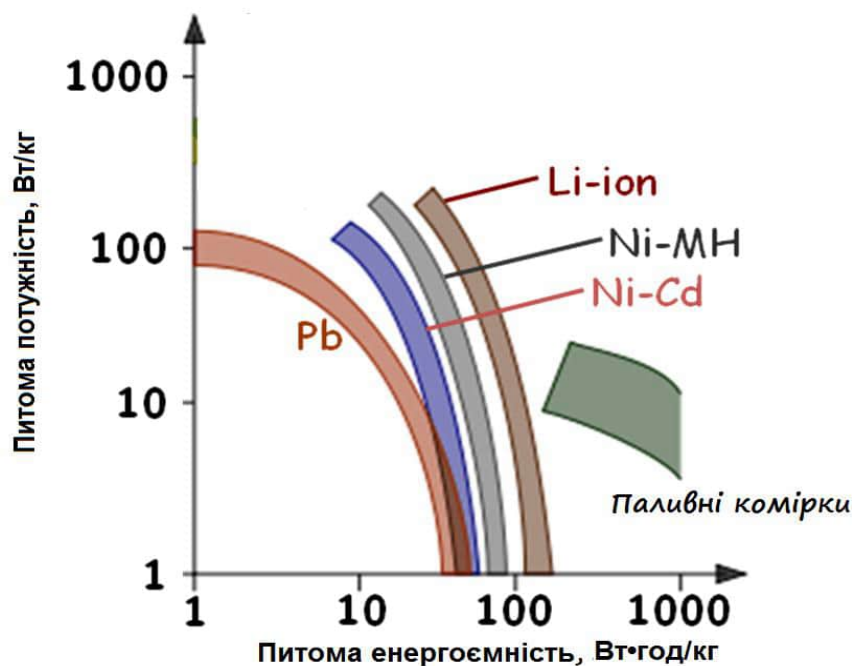
2.2 Первинні ХДЕЕ з органічним електролітом

Літєві первинні ХДЕЕ

Дослідження літєвих ХДЕЕ починалося із 1950 року, а перший комерційний елемент був виготовлений фірмою SAFT у 1973 році. Великий практичний інтерес до літєвих ХДЕЕ спричинений можливістю створення високо енергоємних джерел струму з огляду на високе значення питомої ємності літєвих електродів 3.86 А год/г або 7.23 А год/см³. З огляду на високу хімічну активність

літійових електродів, їх використання не можливе у водних розчинах електролітів а лише у електролітах на основі органічних апротонних розчинників таких як γ -бутиролактон, пропілен карбонат, ацетонітрил, диметилформаїд, диметилсульфоксид та інші. Як правило використовують 1М розчин LiClO_4 або LiBF_4 або LiPF_6 або LiAsF_6 та інші. Детальні характеристики органічних електролітів описано в окремому розділі.

Перспективність використання літійових ХДС підтверджується при порівнянні їх енергетичних характеристик з різними існуючими джерелами струму (рис. 2.11).



(Technology Review 08/2007)

Рис. 2.11. Енергетичні характеристики хімічних джерел струму.

Також перспективність використання літійових ХДЕЕ зумовлена:

- Високим значенням ЕРС. Літійові елементи в залежності від матеріалу катоду можуть мати ЕРС в інтервалі від 1.5 до 4.5 В.
- Довготривалий термін зберігання та використання. Літійові ХДЕЕ можуть зберігати роботоздатність навіть після десятків років зберігання, зменшуючи за цей час ємність лише на 10%.

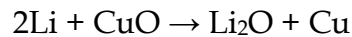
- Широкий температурний робочий інтервал. Літієві ХДЕЕ зберігають роботоздатність в інтервалі від -40 до +60°C.
- Висока питома енергоємність. Питома енергоємність для літієвих ХДЕЕ може сягати 250 Вт год/кг або 500 Вт год/дм³

Катодними матеріалами первинних літієвих ХДЕЕ є:

- тверді катодні реагенти – оксиди (CuO, MnO₂, V₂O₅, Ag₂O та інші), сульфідні (FeS, FeS₂, TiS₂ та інші), галогеніди (NiF₂);
- Рідкі катодні реагенти – тіоніл хлорид SOCl₂ та сульфорил хлорид SO₂Cl₂;
- Розчинні катодні реагенти – сульфур диоксид SO₂.

Li – CuO елемент

Елемент Li-CuO належить до півтора вольтової системи і може успішно замінити елемент Лекланше та цинк-оксидні елементи. CuO має надзвичайно високу об'ємну ємність (4.2 А год/см³) і сумарна питома енергоємність елемента сягає 300 Вт год/кг або 700 Вт год/дм³. Сумарна струмоутворююча реакція:



У промислових джерелах використовують електроліт 1М розчин LiClO₄ у 1,3-диоксалані. Випускаються ці елементи таблеткової та циліндричної форми з теоретичною ємністю 500 – 3900 мА год. Для порівняння на рис. 2.12 приведено розрядні криві для Li-CuO та Zn-Ag₂O елементів при зовнішньому навантаженні 75 кΩ.

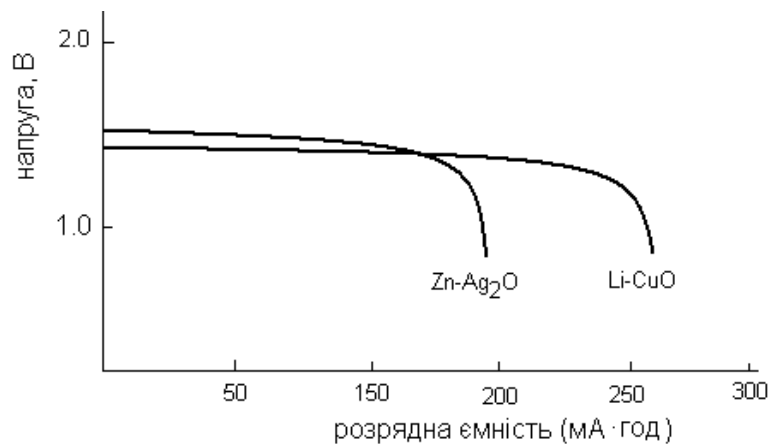
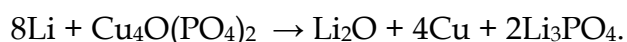


Рис. 2.12. Розрядні криві для елементів Li-CuO та Zn-Ag₂O

Подібні характеристики до елементів Li-CuO мають ХДЄЄ з купрум оксофосфатним катодом. Електрохімічну реакцію цього джерела можна записати:

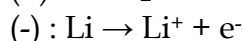
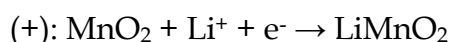


Li - MnO₂ елемент

Виробництво Li - MnO₂ елементів було налагоджено компанією Sanyo у 1975 році. Найбільш поширені батареї, займають близько 80% ринку літєвих батарей. Важливою рисою є використання недорогих матеріалів. Катод ,атарей складається із MnO₂ з додаванням струмопровідного та зв'язуючого матеріалів. Анод виготовлений з металевого літію накатаного на сітку з нержавіючої сталі. Сепаратор виготовляється із нетканого полотна з поліпропілену, який є міститься між катодом і анодом.

Цей гальванічний характеризується високою енергоємністю та може забезпечувати високу імпульсність струмів (рис. 2.13). Широкий діапазон робочих температур, максимальна температура сягає до 150 °С (табл. 2.1). Має значний саморозряд при високих температурах.

Електрорушійна сила цього джерела струму є в межах 3 – 3.5 В. Струмоутворююча реакція:



Загальна реакція: $\text{MnO}_2 + \text{Li} \rightarrow \text{LiMnO}_2$

Табл. 2.1. Опис деяких промислових Li - MnO₂ комірок (в-во Maxell)

Характеристика ХДЄЄ	CR2450HR	CR2450HR-Ex
ЕРС	3,0	3,0
Номінальна ємність, мАгод	550	525
Номінальний струм розряду, мА	0,2	0,2
Температурний діапазон, °С	-40 до +125	-40 до +150

Діаметр, мм	24,5	24,5
Висота, мм	5,0	5,0
Вага, г	6,8	6,8

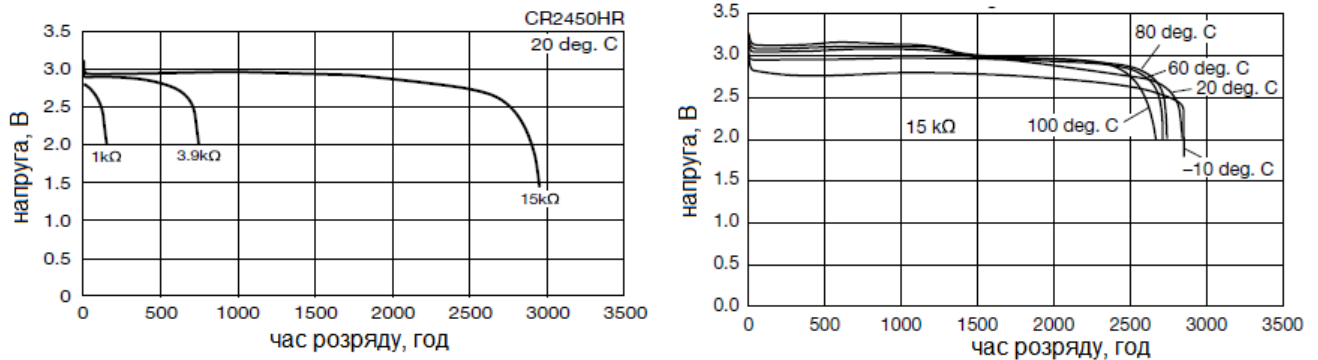
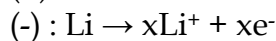
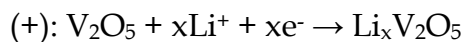


Рис. 2.13. Розрядні криві для при різних навантаженнях та температурних режимах Li - MnO₂.

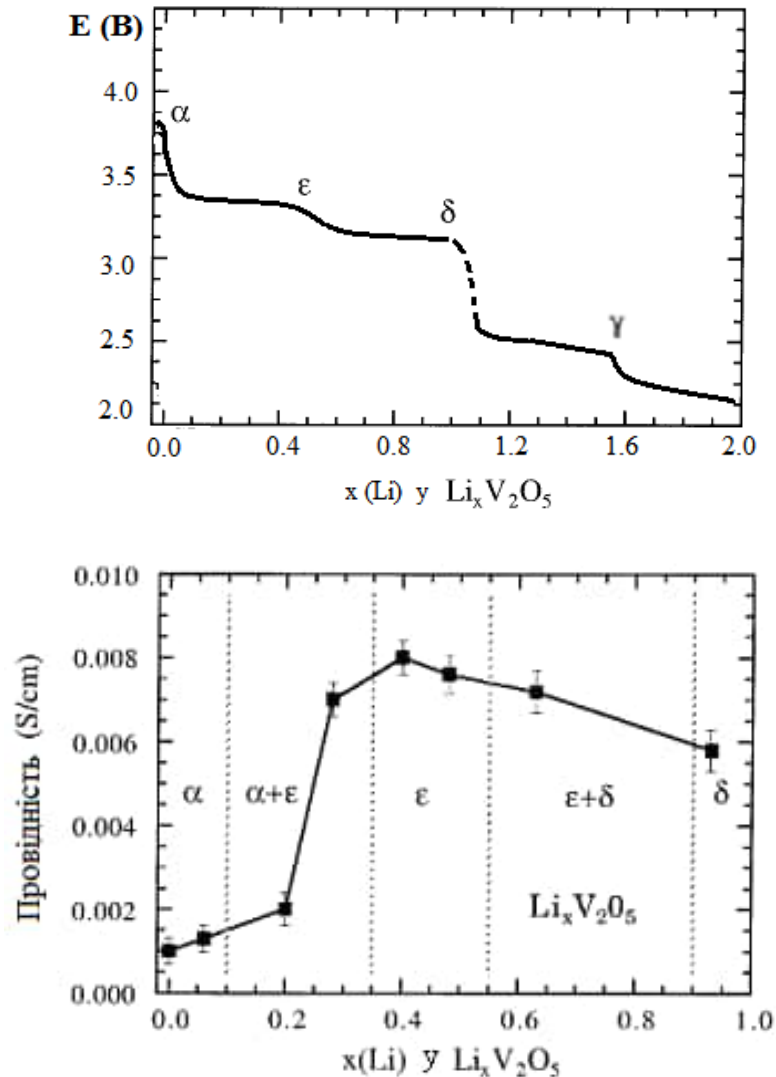
Li - V₂O₅ елемент

Літій-оксид ванадієві батареї були розроблені як резервних джерел живлення запам'ятовуючих пристроїв різних типу мікрокомп'ютерного устаткування з високою надійністю і високою енергоємністю. Матеріалом позитивного електрода є активований п'ятиоксид ванадію, а негативний електрод є металічний літій або літій-алюмінієвий сплав (у вторинних ХДЕЕ). Робоча напруга сягає 3 В. Енергоємність становить 100 - 140 Вт/л. Розрядна крива характеризує серію структурних перетворень. Провідність утворених протягом електрохімічної інтеркаляції фази суттєво відрізняється (Рис. 2.14).

Струмоутворююча реакція:



Загальна реакція: $V_2O_5 + xLi \rightarrow Li_xV_2O_5$



C.M. Julien / Materials Science and Engineering R 40 (2003) 47-102.

Рис. 2.14 Структурні перетворення та провідність утворених протягом електрохімічної інтеркаляції фаз.

Li - CF_x

Карбон монофторид є структурно нестехіометричним фторованим графітом з емпіричною формулою $(\text{CF}_x)_n$, де $0 < x < 1,25$. Основним джерелом одержання CF_x є графітований нафтовий кокс і реакція сильно залежить від температури та ступіння графітизації. Опис деяких промислових $\text{Li}-(\text{CF}_x)_n$ комірок наведено в Таблиці 2.2, типова розрядна крива - Рис. 2.15.

Електрохімічну реакцію цього джерела можна записати:

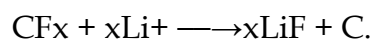
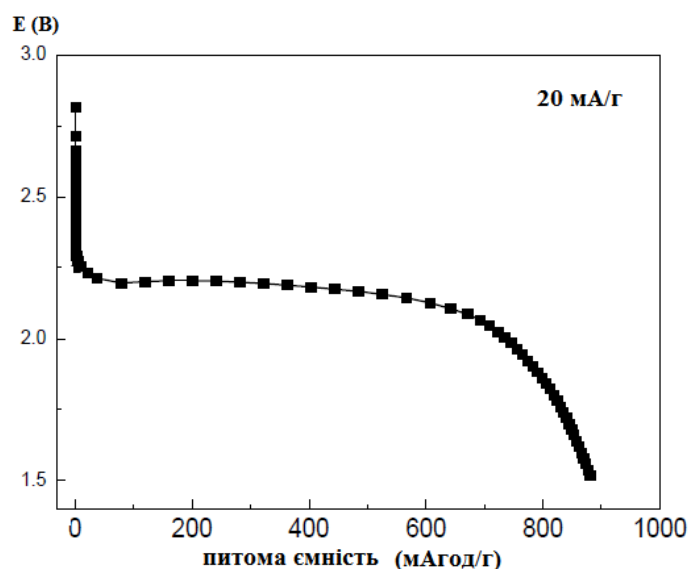


Табл. 2.2. Опис деяких промислових Li-(CF_x)_n комірок

Характеристика ХДЄЄ	Таблетковий тип	Призматичний тип	Спіральний тип
ЕРС	3,0	3,0	3,0
Номінальна ємність	150	40	5000
Енергоємність, В/кг	140	140	320
Діаметр, мм	23	4,2	26
Висота, мм	2,5	35,9	50
Вага, г	3,1	0,85	47

Рис. 2.15. Розрядна крива для навантаження 20 мА/г для Li-(CF_x)_n

Li - SO₂Cl₂

Особливості цієї батареї є рідкий катод - тіонілхлорид. При розряді не накопичується елементарна сірка, яка, як вважається, може брати участь в деяких небезпечних реакціях. Комерційною перешкодою є тенденція до корозії літійового аноду в розчині електроліту що веде до скорочення терміну придатності. Небезпечним є також розгерметизація батареї оскільки тіонілхлорид бурхливо реагує з водою з виділенням гідрогенхлориду і сульфатної кислоти. Напруга

розімкненого кола цього джерела струму сягає 3,95 В, а питома енергоємність до 330 Втг/кг.

2.3 Резервні первинні ХДЕЕ

Резервні хімічні джерела електроживлення виробляються і зберігаються в неактивованому стані і перед початком розряду певним способом активуються, тобто переводяться в робочий стан. Конструкція резервного хімічного джерела струму дозволяє зберігати його в неактивному (неробочому) стані досить довгий час і переводити в потрібний момент в активний стан шляхом здійснення контакту електродів з електролітом або переведення електроліту в робочий стан. Тривалість збереження сучасних резервних джерел струму сягає 10–15 років. Залежно від способу активації всі резервні хімічні джерела живлення поділяються на чотири типи:

- Водоактиваційні резервні джерела струму, які активуються zalиванням водою або зануренням їх у воду;
- Резервні хімічні джерела струму, які активуються розчином електроліту, а саме, водними розчинами кислот і лугів або неводними електролітами;
- Газоактиваційні джерела живлення (повітряно-магнієві і повітряно-алюмінієві одноразові батареї та резервні батареї у яких як газоподібний активатор застосовується аміак);
- Теплоактиваційні батареї (при плавленні електроліту джерело струму активується).

Водоактиваційні резервні джерела струму. Перші водоактиваційні резервні джерела струму (системи Mg-AgCl) з'явилися в 1943 р. (США), в 1949 р. почалося виробництво батарей резервного живлення системи Mg-CuCl. У морських водно-активованих резервних батареях магнієві аноди зв'язаних з(катодом) хлоридом срібла, хлоридом свинцю, діоксидом мангану чи іноді з хлоридом, йодидом або тіоціанатом купруму. У випадку хлориду срібла комірку представляють: Mg(т) | морська вода | AgCl(т), С(т)

Реакція, що відбувається запишеться так:



ЕРС змінюється в межах 1.6 – 1.9 В і густина енергії може сягати значення 165Вт год./кг. Магній-свинцеві хлоридні комірки мають енергоємність до 100 Вт год./кг. Резервні батареї можуть бути активовані звичайним зануренням в морську воду або більш складними автоматичними методами які використовують вимушені потоки. Вони були сконструйовані для забезпечення струмів для періодів, що коливаються від декількох секунд до кількох годин (інколи 1 або 2 дні), зазвичай з струмами від 150мА до 25 А і вольтажем від 1.5 до 50 В. Ці батареї резервного живлення застосовуються в морських сигнальних пристроях, рятувальних засобах, геофізичній апаратурі, метеорологічних кулях-зондах, в торпедах і акустичних буюх.

Основним виробником водоактиваційних резервних джерел струму є Фірма SAFT.

Резервні хімічні джерела струму, які активуються розчином електроліту. На початку 50-х років ХХ ст набули поширення ампульні джерела струму у яких розчин електроліту зберігається в ампулі при руйнуванні якої відбувається активація. Ампульні батареї резервного живлення можна розділити на джерела струму з водними і неводними електролітами. У перших анодами служать цинк, свинець або магній, катодними матеріалами - оксид срібла, діоксид свинцю або марганцю, електролітами - розчини кислот, лугу або солі. У другому типі джерела струму анодом є літій, катодними матеріалами - тіонілхлорид, сульфур діоксид, ванадій пентаоксид або ферум сульфід, електролітами - неводні розчини солей літію. Активація батареї резервного живлення відбувається за дуже короткий час (від часток секунди до декількох секунд). Ампульні резервні батареї застосовуються в авіакосмічній та військової техніці.

Газоактиваційні джерела живлення. Найбільш поширені джерела у яких анодом служить магній, або цинк, катодним компонентом - м-динітробензол або діоксид свинцю, електролітом – амоній роданід. Ця батареї резервного живлення активуються аміаком. Однією з фірм які випускають такі ХІТ є Honeywell. Резервні батареї на основі аміаку в ряді випадків мають переваг перед батареями

аналогічного призначення на основі літію. Вони мають велику струмовіддачу при малій тривалості роботи, інтервал робочих температур від -60 до $+80^{\circ}\text{C}$.

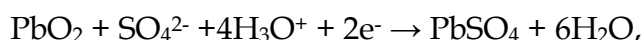
Теплоактиваційні батареї резервного живлення. Промисловий випуск теплових резервних батарей почався в кінці 40-х років ХХ ст. Анодами спочатку служили кальцій і магній. В останні роки для цієї мети в основному застосовуються сплави літію. Катодами в кальцієвих резервних джерелах струму раніше служив хромат кальцію, в літієвих батареях використовується ферум дисульфід або ванадій пентаоксид. В якості електроліту використовується тверда суміш солей хлоридів літію та калію, активація якого відбувається нагріванням до температури вище 450°C при якій електроліт розплавляється. Час активації становить 0,1-3 с. Резервні джерела конструктивно виконуються у вигляді батареї, що складається з великого числа послідовно з'єднаних елементів із почерговим розміщенням нагрівачів. Теплові батареї резервного живлення характеризуються відносно високою питомою енергоємністю, здатність працювати в широкому діапазоні температур навколишнього середовища і тривале збереження в неактивованому стані. Недоліками батарей є короткий термін розряду через охолодження електроліту і невисока ступінь використання активних мас. Теплові резервні батареї застосовуються у військовій техніці: в артилерійських снарядах, торпедах та ракетах.

Розділ 3: Вторинні хімічні джерела енергії

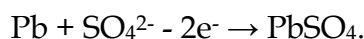
3.1 Кислотні акумулятори

Свинцевий акумулятор (Рис.3.1) сконструйований французьким фізиком Гастоном Планте у 1859 році. Цей акумулятор до сьогодні є найбільш поширеним у автомобільній галузі як стартерна батарея. Принцип роботи свинцево-кислотних акумуляторів базується на електрохімічних реакціях свинцю і свинцю діоксиду сульфатнокислому середовищі. Електроліт представляє собою 37% водний розчин сульфатної кислоти з різними добавками. Під час розряду відбувається відновлення свинцю діоксиду на катоді і окислення свинцю на аноді. При заряді протікають зворотні реакції.

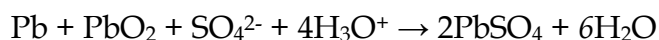
На аноді відбувається реакція:



а на катоді:



Сумарна струмоутворююча реакція:



ЕРС повністю зарядженого свинцевого акумулятора становить близько 2,1 В.

Питома енергоємність знаходиться в межах 30-40 Втгод/кг.

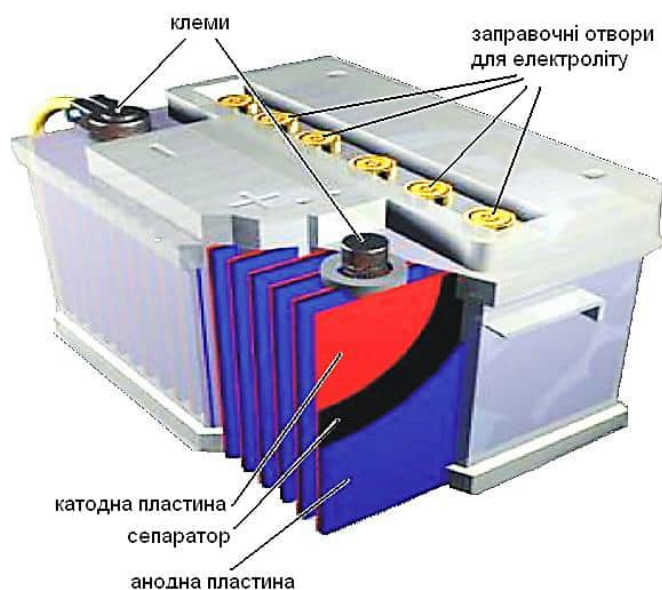


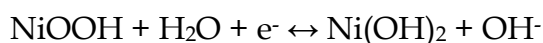
Рис. 3.1. Будова свинцевий акумулятора

3.2 Лужні акумулятори

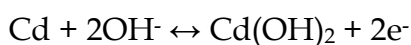
Нікель-кадмієвий акумулятор

Нікель-кадмієві батареї були винайдені Юнгнером в 1895 р. В цьому акумуляторі використовується гідроксид нікелю як позитивний електрод, кадмій (у порошковому вигляді) як негативний електрод та гідроксид калію використовується як електроліт. Для покращення провідності катоду додають 5-8 ваг.% графіту, а також до 5 ваг.% $\text{Co}(\text{OH})_2$ і $\text{Ba}(\text{OH})_2$. До електроліту також додають невелику кількість LiOH , що приводить до збільшення ємності до 25%. ЕРС нікель-кадмієвого акумулятора складає 1.45 В, питома енергоємність 45-65 Вт год/кг. Ці акумулятори мають значний ресурс роботи, в залежності від конструкції він може сягати 3000 циклів заряд-розряду. Під час заряду та розряду протікають наступні реакції:

Реакції на позитивному електроді:



Реакції на негативному електроді:



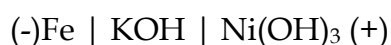
Загальна реакція:



Реакції відбуваються на позитивному електроді між оксигідроксидом і гідроксидом нікелю та на негативному електроді між кадмієм та кадмій гідроксидом. На додаток, молекули води, які утворюються під час заряду, використовуються під час розряду. Таким чином, коливання в концентрації електроліту є незначним.

Ферум-нікелевий акумулятор

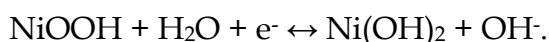
У якості активних мас позитивного електроду є $\text{Ni}(\text{OH})_3$ (або дегідратований гідроксид NiOOH), а негативного - губчасте залізо. Електролітом є 21 - 28%-ий розчин KOH . Схематично ферум-нікелевий акумулятор позначають:



Під час розряду акумулятора на аноді (-) проходить процес окиснення Fe^0 до Fe^{+2} :



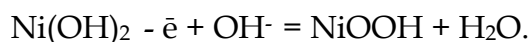
а на катоді (+) - відновлення Ni^{+3} до Ni^{+2} :



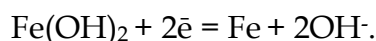
Сумарне рівняння електрохімічного процесу розряду:



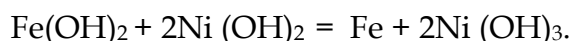
Під час заряду акумулятора відбувається на аноді (+) відбувається окиснення Ni^{+2} до Ni^{+3} :



На катоді (-) Fe^{+2} відновлюється до Fe^0 :



Сумарне рівняння процесу заряду:

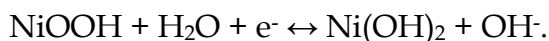


Залізо-нікелевий акумулятор має великий термін служби (до 10 років), питома енергоємність досягає 50 Вт год/кг, робочий діапазон температур від -40 до $+45^\circ\text{C}$, саморозряд $20 - 40$ %/місяць, ККД (60-65 %) і ЕРС ($\sim 1,3$ В).

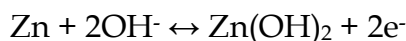
Цинк-нікелевий акумулятор

Цинк-нікелевий акумулятор запатентований у 1901 році Томасом Едісоном та вдосконалений Джеймсом Драмменом. Цинк-нікелеві акумулятори по питомій енергії займають проміжне положення між нікель-кадмієвими та срібно-цинковими акумуляторами, так як мають на $30 - 40$ % вищі показники за питомою енергією, ніж нікель-кадмієві акумулятори. негативним електродом служить цинк, а позитивним електродом - гідроксид нікелю. ЕРС цинк-нікелевого акумулятора складає 1.73 В і є найвищою серед лужних акумуляторів. Питома енергія близько 60 Вт год / кг.

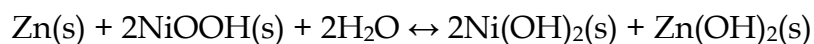
Електродні процеси на позитивному електроді (0.49 В):



та негативному електроді (1.24 В):



Сумарне рівняння струмоутворюючого процесу:

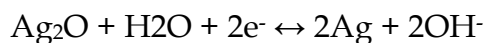


Основним недоліком цинк-нікелевого акумулятора є незначний ресурс, який складає 250-350 циклів заряд-розряд.

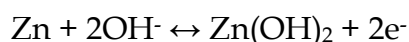
Цинк-срібний акумулятор

У цинк-срібному акумуляторі це оксид срібла, у вигляді спресованного порошку, катод - суміш окису цинку і цинкового пилу, а електроліт - розчин гідроксиду калію (густиною 1.4 г/см³). Цей акумулятор характеризується дуже малим внутрішнім опором і великою питомою енергоємністю (150 Вт·год/кг, 650 Вт·год/дм³). Однією з найважливіших особливостей срібно-цинкового акумулятора є здатність віддавати при навантаженні струми колосальної сили. Цинк-срібні батареї зберігають працездатність при низьких температурах. Робоча напруга батареї становить 1,5 В (напруга на розімкнутих електродах рівна 1,6 В). Вони добре зберігають працездатність після зберігання впродовж 1-2 років. Після одного року зберігання при температурі 21°C зазвичай зберігається більше 90% ємності. З недоліків слід відзначити високу вартість батареї за рахунок оксиду срібла. Застосовується в авіації, космосі, військовій техніці та інше.

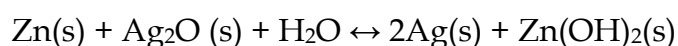
Електрохімічна реакція на катоді (срібло відновлюється з Ag⁺ до Ag⁰):

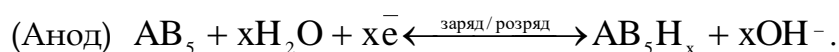


і на аноді цинк окислюється з Zn⁰ в Zn²⁺:



Сумарне рівняння струмоутворюючого процесу:





Конструкція металгідридного ХДЕЕ має такий загальний вигляд (рис. 3.2).

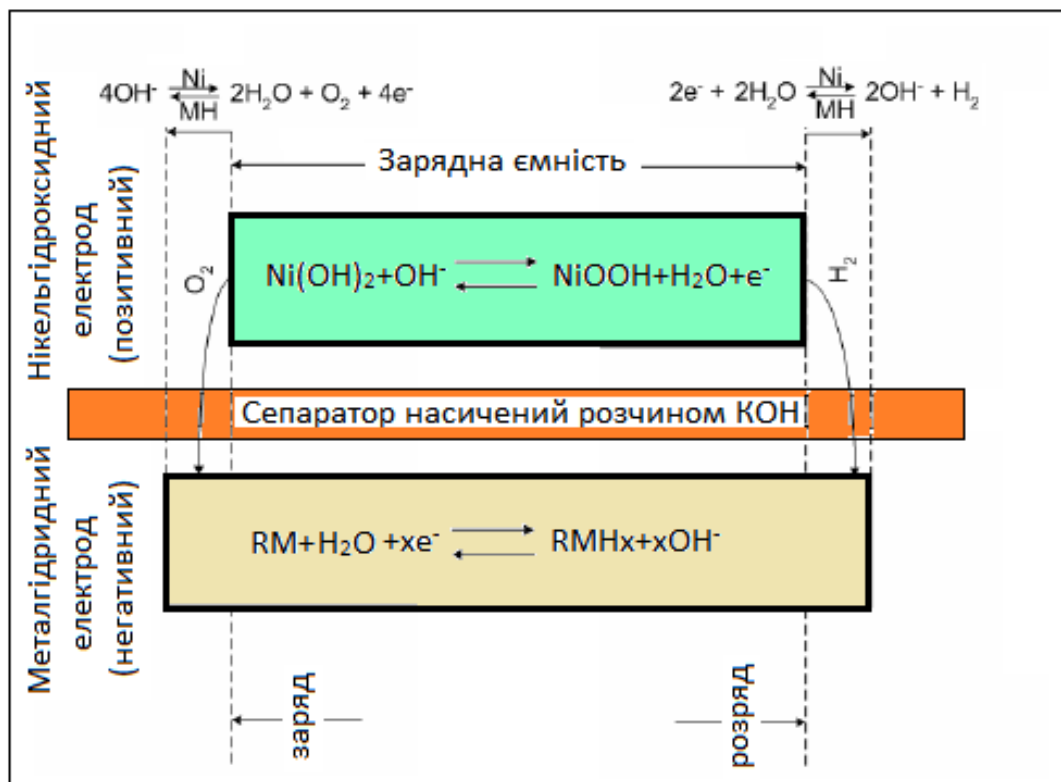


Рис. 3.2. Схема металгідридного ХДЕЕ.

Найбільш відомими виробниками металгідридних батарей є Duracell, Moltech, Philips, Energizer, GP-Batteries, Panasonic, Sanyo.

Нижче приводяться технічні характеристики металгідридних ХДС деяких з вищеназваних фірм.

Таблиця 3.1. Технічні характеристики металгідридних ХДС фірми "Moltech"

Назва	Тип	Номинальна напряга (В)	Маса (г)	Діаметр (мм)	Висота (мм)	Ємність (мАг)	Система
EMH-1200AA	AA	1.2	28.0	14.2	49.00	1200	Ni-MH
EMH-1100AA	AA	1.2	27.0	14.2	49.00	1100	Ni-MH
EMH-1100AA	AA	1.2	27.0	14.5*	50.50	1100	Ni-MH
EC-800AA	AA	1.2	22.0	14.2	49.00	800	Ni-Cd

Таблиця 3.2. Технічні характеристики металгідридних ХДС фірми "GP-Batteries"

Високоємнісна серія

Модель	Ємність (мАг)	Розміри (мм)		Маса (г)	Характеристики заряду			Номінальна напруга (В)
		Діаметр	Висота		Струм (мА)	Час (г)	Макс. напруга (В)	
GP15BNH ^{II}	15	9.4	2.5	0.7	1.5	14	1.5	1.2
GP25BNH	25	11.6	3.5	1.3	2.5	14	1.5	1.2
GP40BVH ^{II}	40	11.6	5.5	1.7	4.0	14	1.5	1.2
GP80BVH ^{II}	80	15.5	6.3	3.5	8.0	14	1.5	1.2
GP150BVH	120	15.5	7.8	4.8	12.0	14	1.5	1.2
GP250BVH	250	25	6.4	11.5	25.0	14	1.5	1.2
GP320BVH	320	25	8.7	14.5	32.0	14	1.5	1.2

Стандартна серія

Модель	Ємність (мАг)	Розміри (мм)		Маса (г)	Характеристики заряду			Номінальна напруга (В)
		Діаметр	Висота		Струм (мА)	Час (г)	Макс. напруга (В)	
GP30BVH	30	11.6	5.5	1.9	3	16	1.5	1.2
GP60BVH	60	15.5	6,3	3.6	6	16	1.5	1.2
GP170BVH	170	25.1	6.4	9.8	17	16	1.5	1.2
GP280BVH	280	25.1	8.7	12.6	28	16	1.5	1.2

Металгідридні ХДС які продукуються фірмою "Duracell" характеризуються на 40% довшим терміном дії, високими розрядними (до 2С) та зарядними характеристиками. Здатність до циклювання перевищує 500 циклів.

3.4 Літієві акумулятори

Сплави літію є перспективними матеріалами для створення високо енергоємних первинних (ПХДС) і вторинних (ВХДС) хімічних джерел струму (ХДС), які можуть мати широке використання і значно потіснити існуючі кислотні, лужні акумулятори та гальванічні елементи. Перспективність використання літієвих ХДС підтверджується при порівнянні їх питомих характеристик з різними існуючими джерелами струму (рис. 3.1).

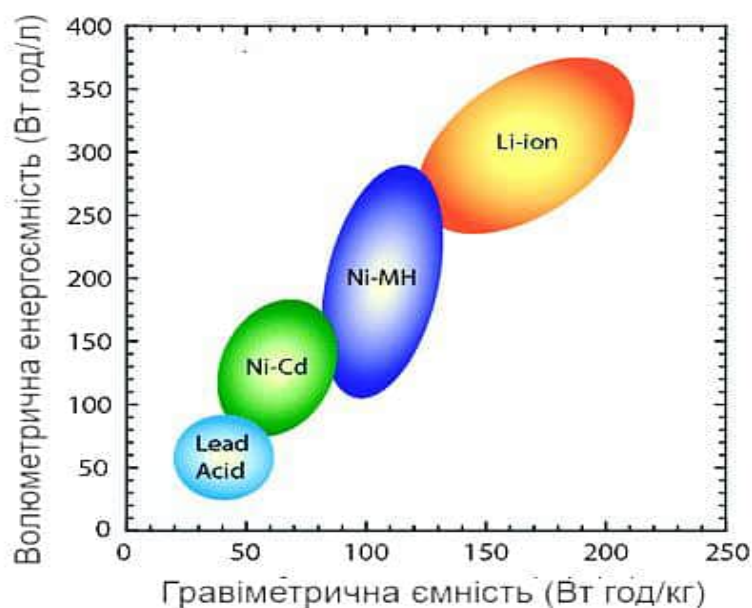


Рис. 3.1. Питоми характеристики хімічних джерел струму.

По багатьох параметрах аноди із сплавів літію мають переваги над анодами із чистого літію, які використовуються в системах Li-I_2 , Li-SOCl_2 , Li-MnO_2 та інші. В залежності від кількісних та якісних складів сплавів можна створювати два типи ХДС: 1 - з електролітом на основі органічних апротонних розчинників, 2 - на основі водних електролітів. В ХДС 1-типу використовуються сплави з вмістом літію більше 50 ат.%. у 2-типі його вміст знаходиться в межах 3÷10 ат.%.

Використання сплавів літію для анодів первинних і вторинних ХДС є можливим внаслідок мінімальних величин їх стандартних потенціалів по відношенню до інших сплавів та чистих елементів. При вірному виборі катодного матеріалу можна одержати ХДС із високими значеннями електрорушійної сили (E) та питомої енергії (W). Теоретична питома ємність анодів із сплавів літію

складає 1500-2500 Вт·г/кг (для батарей в цілому може досягати 400-800 Вт·г/кг). Так, наприклад теоретична ємність батарей LiAl-TiS_2 складає 480 Вт·г/кг, а експериментально встановлена ємність рівна 132 Вт·г/кг, що складає ~28% від теоретичної. Це дає можливість сподіватися на значне покращання параметрів шляхом вибору оптимальних кількісних та якісних складів як анодних, так і катодних матеріалів, електролітів та технологічної конструкції батарей у цілому.

Важливою перевагою анодів із сплавів літію над анодами із чистого літію є вища надійність, значно нижча пожежо- та вибухо-небезпечність та довший термін дії, що пов'язано із вищою хімічною стійкістю сплавів. Сплави літію менше взаємодіють з компонентами електроліту, ніж чистий літій, що приводить до зменшення дендритоутворення та підвищення цикльованості аноду. Можливість циклювання (заряд-розряд) сплавів літію робить їх перспективними для використання у вторинних ХДС (акумулятори). Використання чистого літію у вторинних ХДС не є перспективним внаслідок низької цикльованості. Так, наприклад, Li-MnO_2 є первинним ХДС. Використання в цій же системі замість літію його сплавів, а замість MnO_2 - катодного комплексу на основі $\gamma\text{-}\beta\text{-MnO}_2$ і Li_xMnO_2 приводить до створення вторинних ХДС з достатньо доброю цикльованістю.

Єдиним суттєвим недоліком як чисто літієвих ХДС, так і на основі сплавів літію є невелика віддача по струму. Ця проблема може бути вирішена при використанні замість низькопровідних електролітів на основі органічних розчинників високопровідних твердих та полімерних електролітів (оксид поліетилену + LiClO_4).

Перспективним напрямком у розвитку літієвих ХДС є використання у якості катодного матеріалу високопровідних полімерів (поліацетилен (ПАЦ), поліанілін (ПАН), поліпірол, поліфенілін, політіофен), що приводить до зменшення ваги батареї у цілому, та збільшення питомих характеристик. Здатність до циклювання у полімерних катодів значно вища, ніж неорганічних матеріалів - оксидів та халькогенідів.

Виробництво літієвих ХДС налагоджено у Японії (Bridgestone-Seiko та інші), в Німеччині (Varta-BASF та інші), в США та Канаді - "GP-Batteries", "LTC&PLL

Group". Для прикладу в табл.1. і на рис. 2 приведені технічні дані літієвих джерел струму фірми "GP-Batteries".

Таблиця 1. Технічні характеристики літієвих ХДС фірми "GP-Batteries"

Модель	Номинальна напруга (В)	Ємність (мА·г)	Розміри		Макс. струм розряду (мА)	Макс. напруга заряду (В)	Макс. струм заряду (мА)
			Діаметр (мм)	Висота (мм)			
GP1767L130	3.7	1320	17.0	67.0	2000	4.15	1300
GP1865L160	3.7	1630	18.6	65.0	2400	4.20	1300
GP1865L170	3.7	1730	18.6	65.0	2400	4.20	1300

Для більшості такого типу батарей катодом служать неорганічні матеріали (оксиди та сульфідні) або струмопровідні полімери (поліацетилен або поліанілін), анод - літій або подвійний сплав Li_xAl_y , електроліт - розчин $LiClO_4$ або $LiAsF_6$ у пропіленкарбонаті. Основною вимогою до катодного матеріалу є наявність порожнин для включення іонів літію

Літій - іонний акумулятор (Li-ion)

Реверсна інтеркаляція графіту літієм і інтеркаляція катодних оксидів була вперше вивчена в 1970-х роках австрійським вченим Юргеном Бесенхардом (J.Besenhard). Первинні літієві батареї з металевими анодами літію представляють є небезпечні, тому літій-іонні батареї були розроблені так, що обидва електроди виконані з матеріалу, що містить іони літію в неметалевій матриці. У 1979 році в Оксфордському університеті (J.Goodenough & K. Mizushima) продемонстрували акумулятор з напругою 4 В з використанням літій кобальту оксиду ($LiCoO_2$) в якості позитивного електрода і металевого літію в якості негативного електрода (Рис. 3.2). У 1977 році літієвий металевий електрод був замінений на інтеркальований літієм графітовий електрод (LiC_6). Перший промисловий літій-іонний акумулятор розробила корпорація Sony в 1991. Енергетична ємність: 110 ... 200 Вт*год/кг. Максимальна напруга в елементі: 4.18 .. 4.20 В (повністю

заряджений). Спочатку в якості негативних пластин застосовувався кам'яновугільний кокс, зараз використовується графіт. В якості позитивних пластин застосовують оксиди літію з кобальтом або марганцем. При заряді літій-іонних акумуляторів протікає наступна реакція:

- на позитивних пластинах: $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$
- на негативних пластинах: $\text{C} + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{CLi}_x$ ($x=0 - 0.167$)

При розряді протікає зворотна реакція (Рис. 3.3).

Переваги:

- Висока енергетична ємність.
- Низький саморозряд.
- Відсутність ефекту пам'яті.
- Простота обслуговування.
- Низька питома вага.

Цей тип акумулятора широко поширений в сучасній побутовій та електронній техніці. В даний час це самий популярний тип акумуляторів в таких пристроях як телефони, ноутбуки, електромобілі, цифрові фотоапарати та відеокамери.

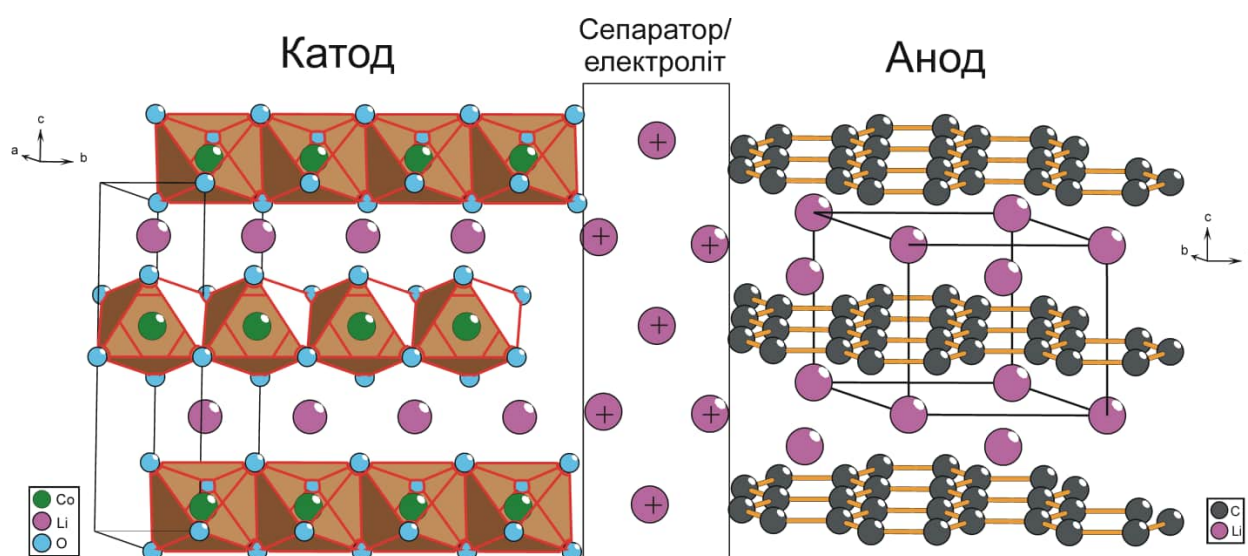


Рис. 3.2. Схема літій-іонного акумулятора:

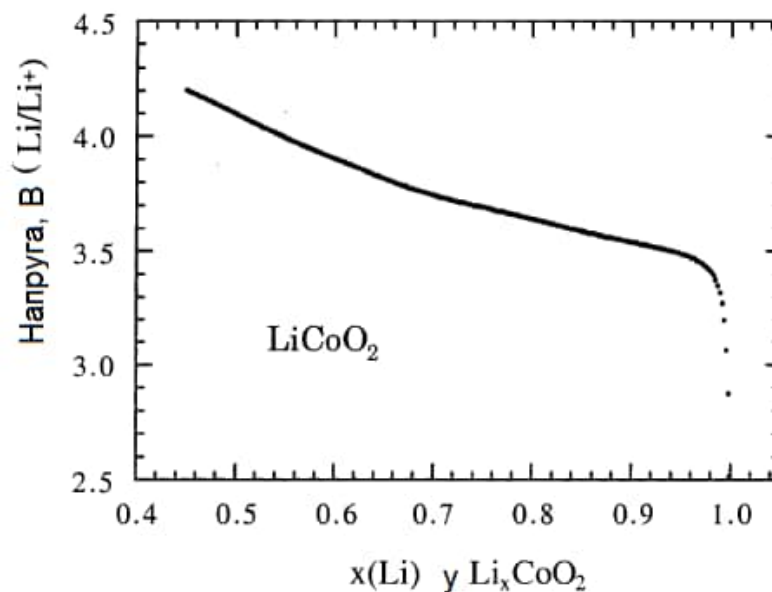
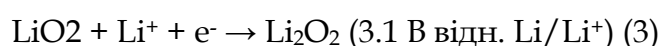
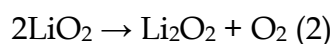
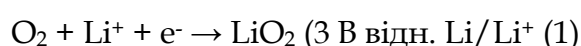


Рис. 3.3. Залежність номінальної напруги від вмісту літію у LiCoO₂.

Літій – повітряний акумулятор (Li-O₂)

Літій-повітряні батареї (LAB), або літій кисневий акумулятор (Li/O₂), який належить до сімейства пристроїв метал / повітря. Типова конструкція комірки, складається з металевого літійового анода, пористого вуглецевого катода і електроліта, що містить розчиненні солі літію (Рис. 3.4). При роботі на аноді літій окислюється до Li⁺ і ці іони дифундують до катода завдяки градієнту електрохімічного потенціалу. O₂ з атмосфери на пористому катоді утворює Li₂O₂ і, а також певну кількість Li₂O. Теоретичні значення питомої енергоємності 3505 Вт·год/кг та 3582 Вт·год/кг для у випадку неводних та водних електролітів відповідно (Рис.3.5). Ці високі значення роблять LAB особливо привабливими для автомобільної промисловості.

Практично реалізований акумулятор LAB з органічними електролітом має потужність близько 1300 А·год/кг. Можливий механізм у неводному електроліті може включати такі реакції:



Можливий механізм у водному електроліті може включати такі реакції:

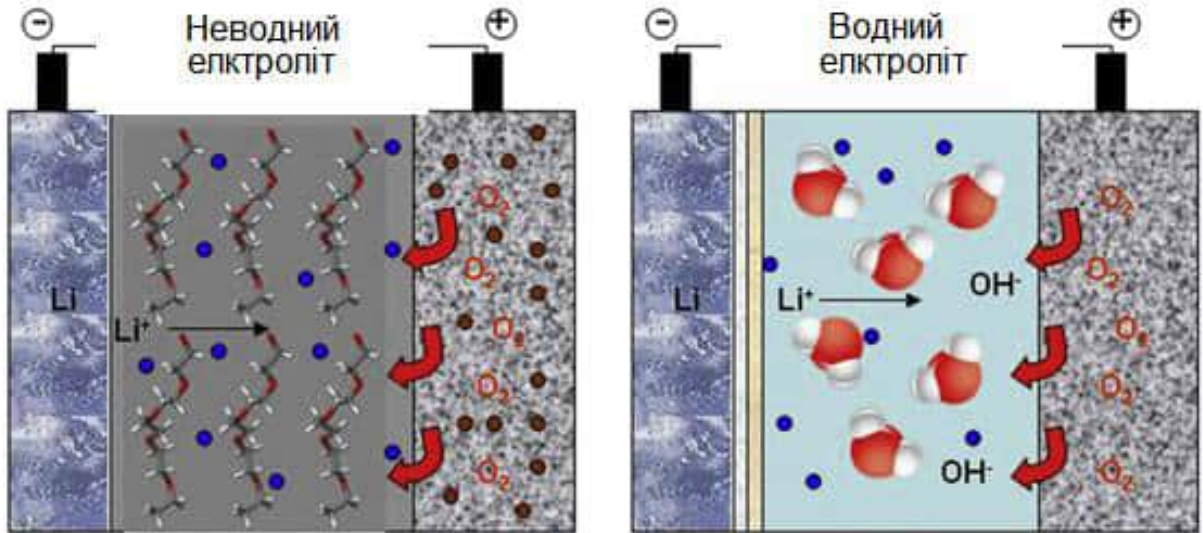
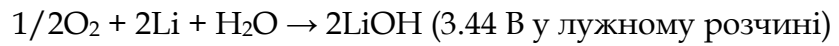
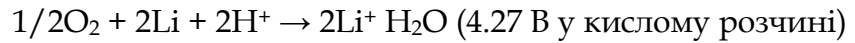


Рис. 3.4. Схема літій-кисневого акумулятора (D.Capsoni, M.Bini, S.Ferrari, E.Quartarone, P.Mustarelli. Journal of Power Sources 220 (2012) 253-263)

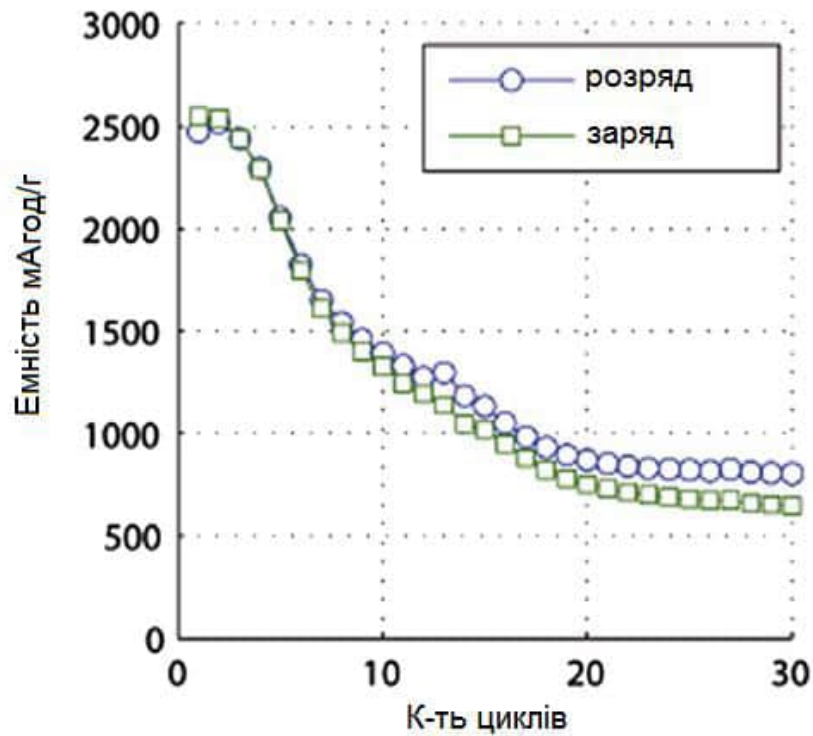


Рис. 3.5. Зміна заряд-розрядної ємності протягом циклювання

3.5 Високотемпературні хімічні джерела енергії

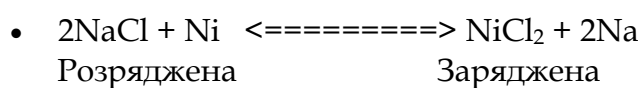
Натрій нікель-хлоридні акумулятори

Високотемпературні акумулятори високої енергоємності (типу ZEBRA) були розроблені у 1986 році. Ряд хлоридів перехідних металів можна використовувати в якості позитивного електроду та металічний натрій як негативний електрод. Метал хлориди утворюють електрохімічної пари з натрієм із різними значеннями ЕРС, наприклад:

Система	ЕРС (В)	Температура (°С)
Na/FeCl ₂	2.35	250
Na/CoCl ₂	2.52	300
Na/NiCl ₂	2.58	300
Na/CuCl ₂	2.34	290

Натрій нікель-хлоридні батареї або (ZEBRA - Zero Emission Battery Research Activities) можуть бути дешевою й безпечною заміною літій-іонним акумуляторам (Рис. 3.6). Деякі автомобільні компанії, що спеціалізуються на випуску електромобілів все частіше встановлюють батареї ZEBRA, базуючись на їх практичності високих експлуатаційних характеристиках. У них така ж висока ємність (до 140 Вт·год/кг), як у літій-іонних батареях, проте нижча ціна й більша доступність. Теоретична питома енергоємність при 300°С складає 790 Вт·год/кг. Ресурс сягає більше 1000 циклів розряд\заряд, а модифікованих комірок може сягати 2000 циклів. Досить висока безпека та екологічність

При роботі акумуляторів протікає наступна реакція:



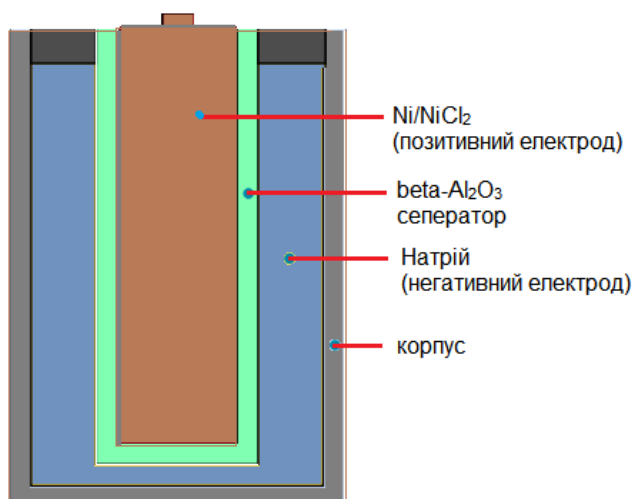


Рис. 3.6. Схема натрій-нікель-хлоридного акумулятора:

Гравіметрична густина енергії в електрохімічних комірках першого покоління становила менше 100 Вт-год/кг. Оптимізація дизайну призвела до комірки з питомою густиною енергії до 120 Вт-год/кг.

Останнім часом в електрохімічний процес був модифікований для поліпшення корисної потужності. Оптимізація складу дозволила створювати комірки з питомою густиною енергії до 140 Вт-год/кг. Комірка збиралися в переразряженому стані і під час першої зарядки відбуваються наступні реакції:



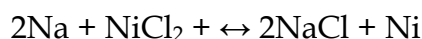
Перша реакція служить для накопичення натрію на негативному електроді, але відбувається при занадто низькій напрузі.

Використання другого електроліту, NaAlCl_4 , робить комірку стійкою як до перезарядження, так і до глибокого розряду.

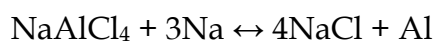
Електрохімічний процес у перезарядженій комірці $2.58 \div 3.05 \text{ В}$:



Номинальний електрохімічний процес $2.58 \div 1.58 \text{ В}$:



Електрохімічний процес у глибоко розрядженій комірці $1.58 \div 3.05 \text{ В}$:



У практичних батареях комірки працюють при температурах близько 300°C тому вони укладені в корпус який є з вакуумною ізоляцією.

Сірчано-натрієвий акумулятор

Сірчано-натрієвий (Na/S) акумулятор - це вторинне хімічне джерело електричної енергії, в якому анодом є натрій, електроліт - алюмінат натрію (твердий електроліт), катод - елементарна сірка в суміші з графітом. Цей тип батареї має високу щільність енергії, високу ефективність циклювання (заряд/розряд складає 89-92%), тривалий термін служби, і виготовлена вона недорогих матеріалів. Однак через високу робочу температур від 300 до 350°C такі комірки, в першу чергу, підходить для великомасштабних енергетичних мереж для накопичення та зберігання енергії.

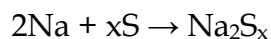
Під час розряду на позитивному електроді відбувається реакція:



на негативному електроді, окислюється рідкий натрій:



Сумарна оборотня реакція має вигляд (ЕРС \approx 2 В):



Електрохімічна реакція залежить від таких факторів, як конструкція комірки і температураю. Внутрішній опір близько 35 мОм і практично не залежить від стану зарядки комірки. Напруга зарядженого елемента 2,076 В, це напруга приблизно до 65% розряду залишається постійною завдяки процесу вичерпання сірки з натрій пентасульфідом (Na_2S_5) з утворенням полісульфідом натрію (Na_2S_{5-x}). Потім, у міру збільшення формування різних полісульфідів натрію, напруга елемента падає спочатку до 1,9 В і потім майже лінійно до 1,78 В. Розрядна напруга 1,9 В відповідає утворенню, в першу чергу, Na_2S_4 , а 1,78 В - Na_2S_3 . При подальшому глибокому розряді, шкідливому для батареї, утворюється Na_2S_2 , що є небажаним процесом, оскільки це призводить до високого внутрішнього опору.

Розділ 4: Паливні елементи

Паливні елементи дають можливість дуже ефективно й екологічно виробляти електроенергію – з електричним ККД від 35% до 60% залежно від технології – особливо високим в області неповного навантаження. Паливні елементи виробляють тепло й електроенергію одночасно.

На даний момент розроблено і активно використовується п'ять головних типів паливних елементів (ПЕ). За типом електроліту ПЕ класифікують на лужні, твердополімерні, фосфорнокислі, розплавнокарбонатні та твердооксидні. За робочою температурою – на низько-, середньо- і високотемпературні. До найбільш вивчених належать ПЕ з лужним електролітом (розчин їдкого калію). Як матеріал електродів найчастіше застосовують нікель, стійкий у лужних розчинах. Для прискорення реакції використовують платинові каталізатори. Однак для ПЕ з лужним електролітом слід брати лише чисті водень та кисень, оскільки через наявність CO_2 у повітрі і технічному водні відбувається карбонізація лугу. Крім того, ці установки досить дорогі. Для цивільного застосування розроблено ПЕ з фосфорнокислим електролітом (98% розчину H_3PO_4). Паливні елементи такого типу працюють за температури близько 200°C . Матеріалом електродів, стійким за цієї температури в агресивному середовищі, слугує графіт, а каталізаторами – платина та її сплави (Рис. 4.1).

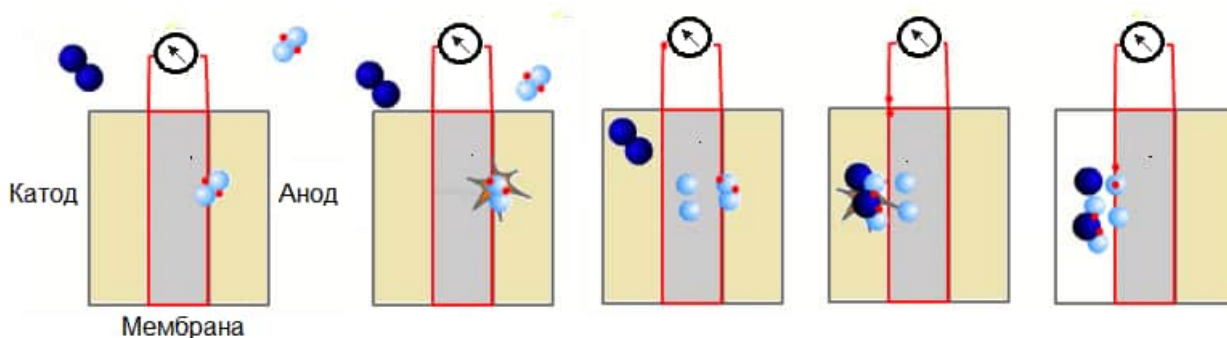


Рис. 4.1. Схема роботи паливних комірок

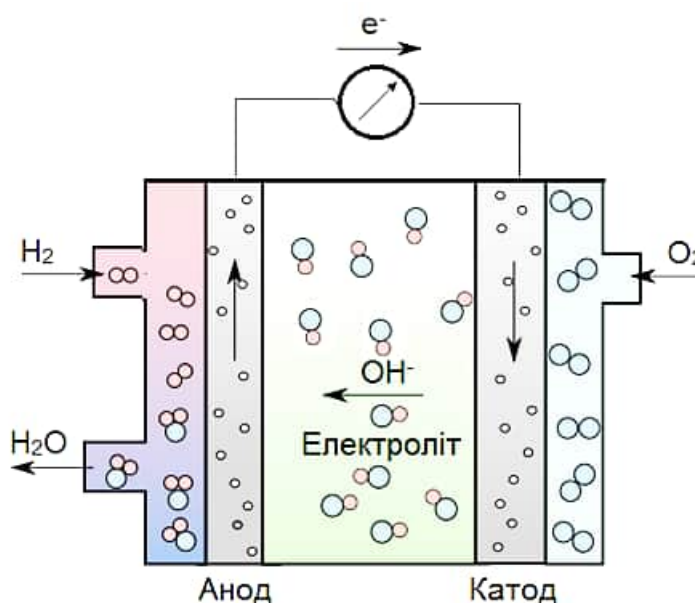
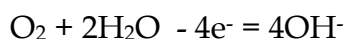
Лужні паливні елементи, AFC (ang. Alkaline Fuel Cell) є одним з найбільш розвинених технологій паливних елементів. Вони використовують чистий водень і

кисень для виробництва електрики, води і тепла. Розроблені ПЕ з лужним електролітом можна підрозділити на низькотемпературні ($T < 100^\circ\text{C}$) та середньотемпературні ($T = 150 \div 260^\circ\text{C}$). Сумарну реакцію електроокислення водню в лужному розчині можна представити рівнянням:

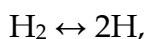


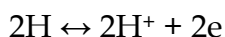
Ця реакція протікає в кілька послідовних стадій: розчинення водню в розчині, дифузія водню в зону реакції, адсорбція водню на каталізаторі ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_{\text{адс.}}$), електроокислення адсорбованого водню ($\text{H}_{\text{адс.}} + \text{OH}^- - e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), відведення продуктів реакції від електрода.

Сумарна реакція електровідновлення кисню в лужному розчині може бути представлена рівнянням:



Водневий паливний елемент (ВПЕ). Паливний елемент складається з двох електродів, розділених електролітом, і систем підведення палива на один електрод та окиснювача — на другий, а також системи для видалення продуктів реакції. Електрохімічний процес спрощено можна описати такими рівняннями:





Іони водню H^+ дифундують через електроліт до позитивного боку елемента. Кисень, що надходить на катод, переходить в електроліт і також реагує на поверхні електрода за участю каталізатора. При взаємодії його з іонами водню та електронами, які надходять із зовнішнього ланцюга, утворюється вода:

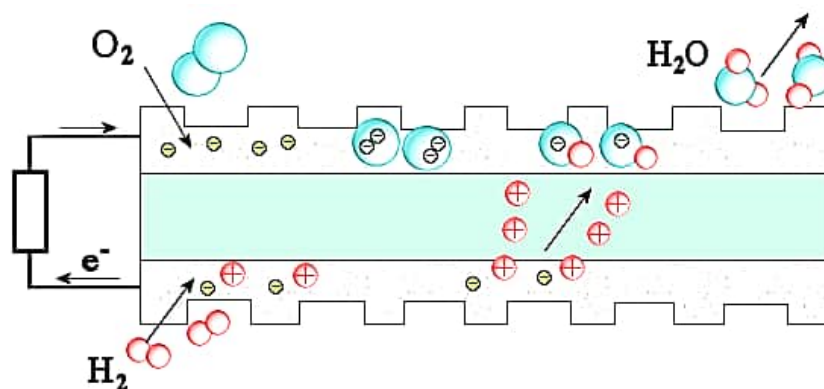
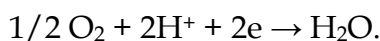
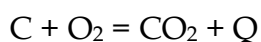


Рис. 4.2. Паливна комірка ВПЕ

Вугільний паливний елемент. Принципи роботи вугільного і водневого паливного елемента схожі, але пристрій вугільного складніше. При спалюванні атоми палива втрачають електрони, а атоми кисню повітря набувають їх. Так в процесі окислення атоми вуглецю і кисню з'єднуються в продукти горіння - молекули вуглекислого газу. Цей процес йде енергійно: атоми і молекули речовин, що беруть участь у горінні, набувають великі швидкості, а це призводить до підвищення їх температури. Вони починають випромінювати світло – з'являється полум'я. Хімічна реакція спалювання вуглецю має вигляд:

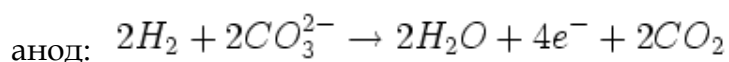
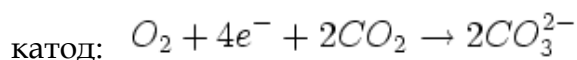


У процесі горіння хімічна енергія переходить у теплову енергію завдяки обміну електронами між атомами палива та окислювача.

Твердооксидні паливні елементи (solid oxide fuel cells, SOFC). Комірки SOFC працюють безпосередньо на етанолі без зовнішнього перетворення. SOFC – це повністю твердий паливний елемент, який складається із іонного електроліту, що проводить кисень, затисненого між двома електродами: катодом, або кисневим електродом, де кисень (з повітря) забирається та анодом, або паливним

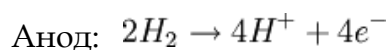
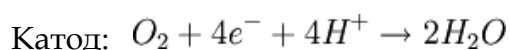
електродом, де водень (із палива) окислюється. Такий тип паливного елемента працює за температури від 600 до 1000°C. Сьогодні найбільш розповсюдженим матеріалом для SOFC залишається діоксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію. Привабливою особливістю SOFC є його екологічність та ефективне виробництво електроенергії із різних видів палива. Придатне для SOFC паливо включає водень, природній газ, біогаз, пропан, бензин, дизель, світильний газ та інші практичні палива.

Паливний елемент з розплавленим карбонатом, MCFC (ang. Molten Carbonate Fuel Cell) - це високотемпературний паливний елемент, що працює при $T = 600^\circ\text{C}$ і вище. Ці комірки створені в шістдесятих роках двадцятого століття і були дуже дорогими через електроди виготовлені з дорогоцінних металів. У сімдесятих роках двадцятого століття їх замінили на більш дешеві нікель (Ni) і його оксид (NiO) і хром (Cr). Це дозволило зменшити не тільки ціна, але і збільшити потужності з 10 мВт/см² до 150 мВт/см². Провідним виробником MCFC комірок в Сполучених Штатах є FuelCell Energy. В якості електроліту зараз використовують розплавлений карбонат при температурі 650 °C (Li₂CO₃ і K₂CO₃), які насичує спечену кераміку LiAlO₂. Реакцій, що протікають в MCFC, коли паливо являє собою водень, є наступними:



Паливний елемент з фосфатною кислотою, PAFC (ang. Phosphoric Acid Fuel Cell) - тип паливного елемента в якому електролітом є фосфатна кислота. Перевага цього типу комірок є висока ефективність 80%. Робоча температура PAFC становить 150-200°C.

Фосфатний електроліт (100% H₃PO₄) міститься в пористому тефлонованому карбіді кремнію (SiC). Електроди виготовляють з пористого графіту, легovanого Pt. Реакції, що відбуваються в елементі наступні:



Розділ 5: Матеріали для сучасних хімічних джерел електричної енергії

5.1 Матеріали для літійових хімічних джерел електричної енергії

5.1.1. Аноди літійових ХДЄЄ

У хімічних джерелах струму як аноди, як правило, використовують метали. Порівнюючи значення електродних потенціалів металів видно, що літій належить до найбільш енергоємних анодних матеріалів. Стандартний електродний потенціал Li/Li^+ має найбільше негативне значення ($E^\circ = -3,05 \text{ В}$) порівняно зі стандартними електродними потенціалами інших металів. Це обумовлено великою енергією гідратації маленького іона Li^+ , що значно зміщує рівновагу в бік іонізації металу: $\text{Li}_{(\text{тв})} \leftrightarrow \text{Li}^+_{(\text{розчин})} + e^-$ (Табл. 5.1).

Теоретичні значення питомої енергії електрохімічно активних металів складають: для Li - 11757, Mg - 5216, Al - 4946, Ca - 3837, Na - 3163, Zn - 623, Fe - 423, Ni - 278, Cd - 190 Вт·год/кг.

Табл. 5.1. Фізичні властивості літію

Атомна маса	6.94 г/моль
Атомний радіус	0.155 нм
Ковалентний радіус	0.163
Іонний радіус	0.068
Температура плавлення	180.5 °С
Температура кипіння	1347 °С
Густина	0.534 г/см ³ при 20 °С
Теплота плавлення	3.001 кДж/моль
Теплота випаровування	147,1 кДж/моль
Теплопровідність	84.8 Вт/(м К)
Питома теплоємність	3.489 Дж/(К моль)
Питомий опір	$9.446 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \text{ см}$ при 20 °С
Електронегативність	0.98 (шкала Полінга)
Енергії іонізації	1: 520.2 кДж/моль 2: 7298.1 кДж/моль 3: 11815.0 кДж/моль
Стандартний електродний потенціал	(Li^+) -3.05 В

Аноди із металічного літію використовуються в гальванічних елементах (див. Ч.2) однак для вторинних джерел струму (акумуляторів) перспективними є літій-інтеркальовані матеріали, літійвмісні сплави, інтерметалічні сполуки, керамічні та композитні матеріали, детальних опис яких наведено нижче.

Суттєвою проблемою під час процесів літування і делітування (заряд-розряд) є значні об'ємні зміни, які відбуваються у твердотільних електродах, які в кінцевому рахунку приводять до їх розтріскування та руйнування (Рис. 5.1).

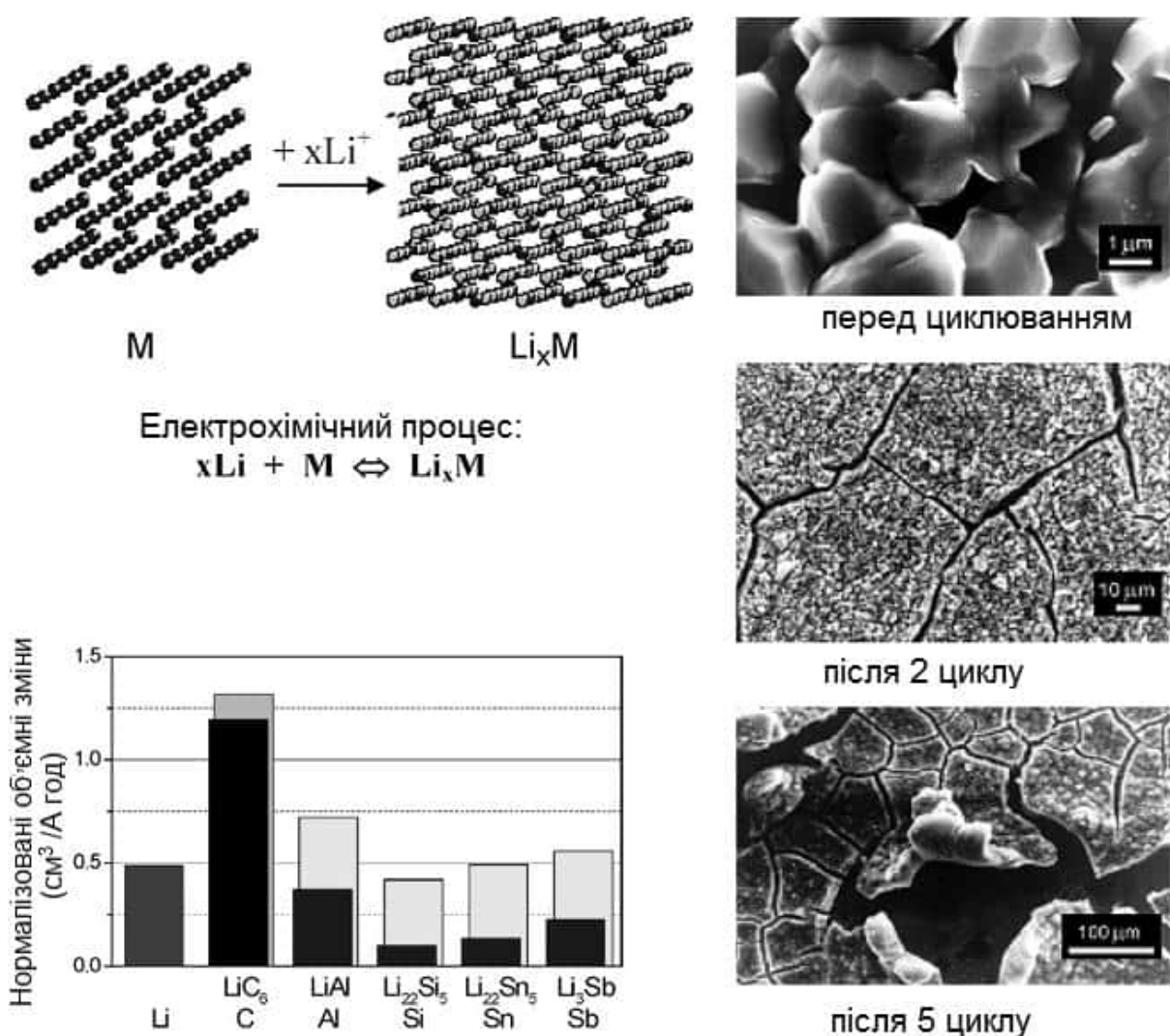


Рис. 5.1. Ефект об'ємних змін електродів металів і їх сплавів із літієм, пов'язаних із процесами заряд/розряду (взято з Bruno Scrosati, Jürgen Garche. Journal of Power Sources 195 (2010) 2419–2430; M. Winter, J.O. Besenhard, Electrochim. Acta 45 (1999) 31).

Li-C. Li-інтеркальований графіт

Графітовий вуглець є найбільш широко використовуваний в аноді літієвого акумулятора. Фазова діаграма була достатньо добре досліджена з використанням методів електрохімічного літування та хімічного синтезу (Рис.5.1).

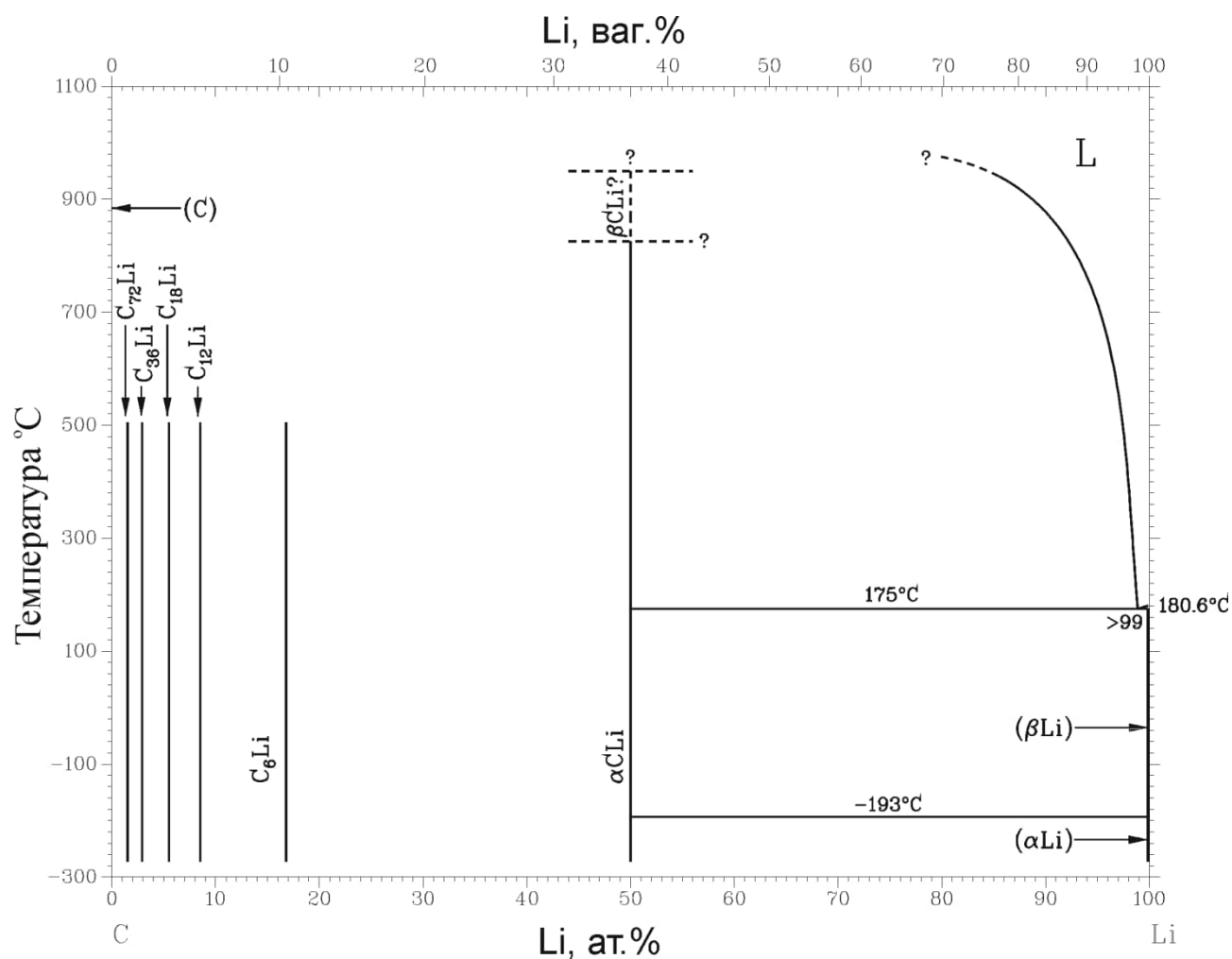


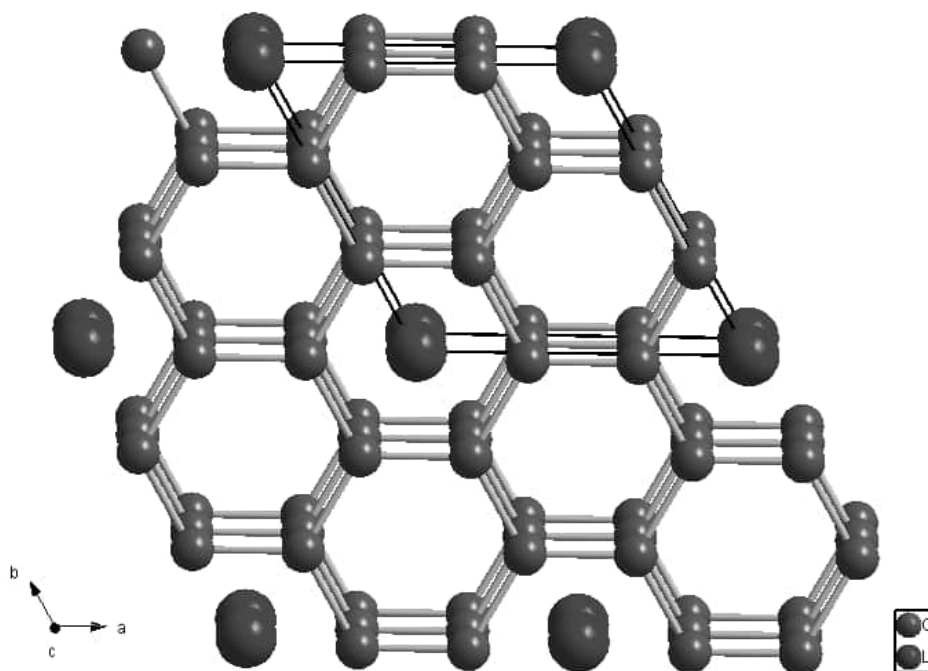
Рис. 5.2. Діаграма стану системи Li-C

Під час літування графіту утворюється ряд графітоподібних проміжних фаз структурні характеристики яких наведені у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2. Кристалографічні характеристики сполук системи Li-C

Сполука	СП/СТ	П.Г.	Параметри комірки, нм.		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
LiC ₆	LiC ₆	<i>P6/mmm</i>	0.4010		0.3737
LiC ₁₂		<i>Гекс.</i>	0.4290		0.7029
LiC ₁₈		<i>Гекс.</i>	0.4280		1.0440
Li ₂ C ₂		<i>P2/m</i>	0.7801	0.8815 $\beta = 103.2$	1.0865
Li ₂ C ₂	Rb ₂ O ₂	<i>Immm</i>	0.36520	0.48312	0.54344
Li ₂ C ₂	CaF ₂	<i>Fm-3m</i>	0.5960		

Найбільш стабільною фазою в процесі літування є сполука стехіометрії LiC₆ (Рис. 5.3), із теоретичною питомою ємністю 372 мА·год/г.

Рис. 5.3. Структура LiC₆

Номінальна напруга як функція вмісту літію у фазі Li_xC_6 може бути обчислена за формулою:

$$V(x) = - \frac{G(\text{Li}_{x_1}\text{C}_6) - G(\text{Li}_{x_0}\text{C}_6) - (x_1 - x_0)G(\text{Li})}{x_1 - x_0},$$

де G – вільна енергія Гібса фази.

Залежність номінальної напруги від складу фази Li_xC_6 , згідно розрахованих даних отриманих стандартною DFT приведено на Рис. 5.4.

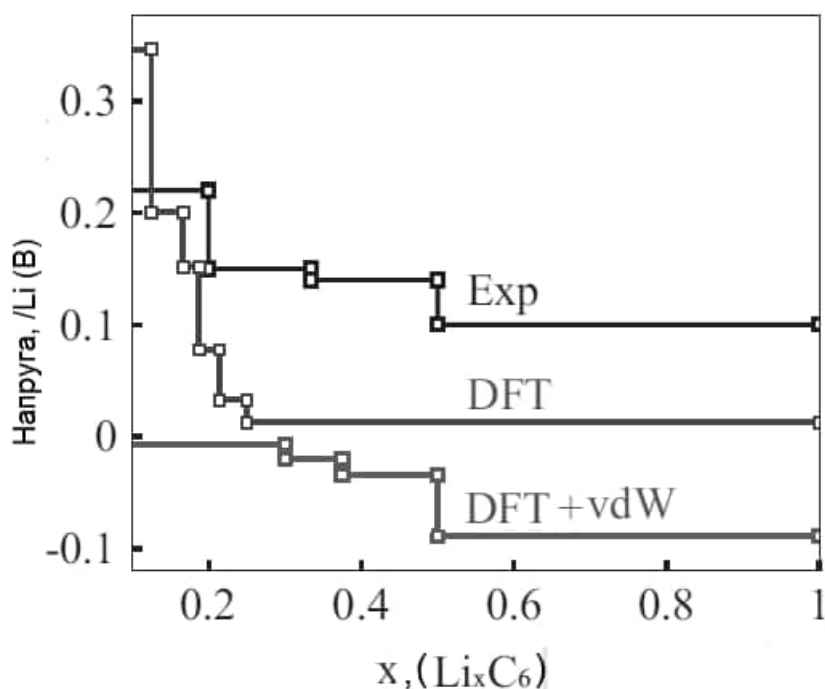


Рис. 5.4. Залежність номінальної напруги від складу фази Li_xC_6 , згідно розрахованих даних отриманих стандартною DFT, з поправкою на Ван дер Ваальсівську взаємодію (DFT+vdW) та експериментальних даних (К. Persson, Y. Hinuma, Y. S. Meng, A. Van der Ven, and G. Ceder. *Physical Review B*, 82, 125416, 2010).

Хоча графітовий вуглець в даний час вважається найсучаснішим матеріалом для негативного електрода в літій-іонних елементах, в основному через свою високу оборотність і низький потенціал, тим не менш, ці аноди володіють посередньою швидкістю процесів заряд/розряд, що сприяє транспортно - індукованим структурним ушкодження поверхні при тривалому циклюванні. Об'ємна дифузія літію в графітовий вуглець ще не повністю вивчена, зокрема через складність вимірювання об'ємних властивостей транспорту іонів літію в неізотропному матеріалі. Наявні літературні дані (К. Persson *J. Phys. Chem.*

Lett., 2010, 1 (8), 1176–1180) показують високий коефіцієнт дифузії іона літію в напрямку, паралельному площині графена (10^{-7} - 10^{-6} $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), в порівнянні з млявим перенесенням іонів літію по межах зерен (10^{-11} $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), що вказує на можливість раціонального проектування вуглецевих матеріалів і композитних електродів з дуже високою дифузійною швидкістю.

Останім часом великі надії покладаються на графен являє собою двовимірний лист із sp^2 -гібридизацією вуглецю. Стільниково подібна сітка є основним будівельним блоком в усіх графітних алотропних модифікація: вона може бути укладена в різний спосіб - 3D (графіт), 1D нанотрубки, 0D (фулерени) (Рис. 5.5).

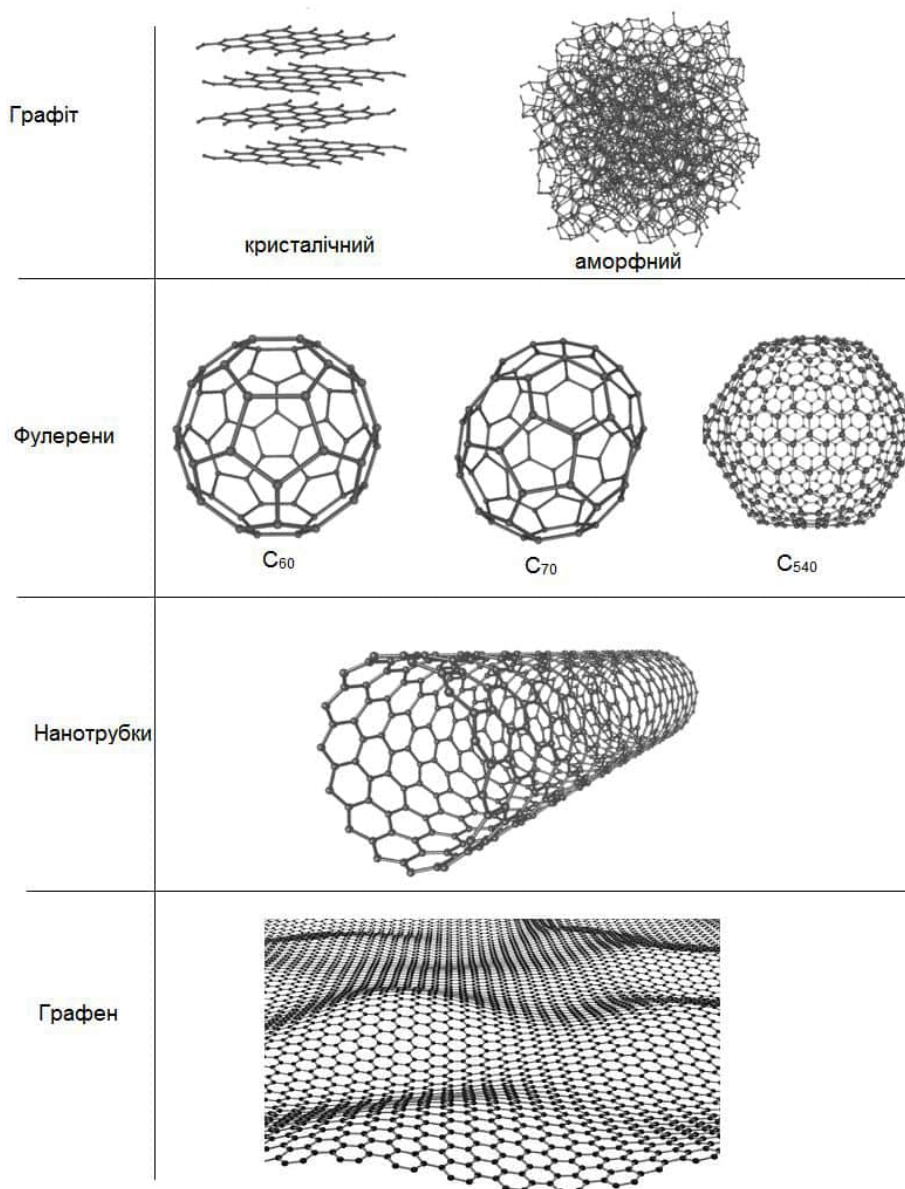


Рис. 5.5. Карбонові матеріали для хімічних джерел струму.

Електрохімічні дослідження (P.Lian та ін. *Electrochimica Acta* 55, 2010, 3909–3914) виявили, що графенові листи з тонкою зморшкуватою папіро-подібною структурою, (~4 шарів) мають велику питому площу поверхні (492.5 м²/г) з оборотною питомою ємністю вище ніж 1264 мА·год/г при щільності струму 100 мА/г. Навіть при високій щільності струму 500 мА/г питома ємність залишилася 718 мА·год/г. Після 40 циклів, оборотна ємність на тому ж рівні. Ці результати показують, що високої якості графенові листи володіють доброю електрохімічною здатністю для зберігання літію (Рис. 5.5).

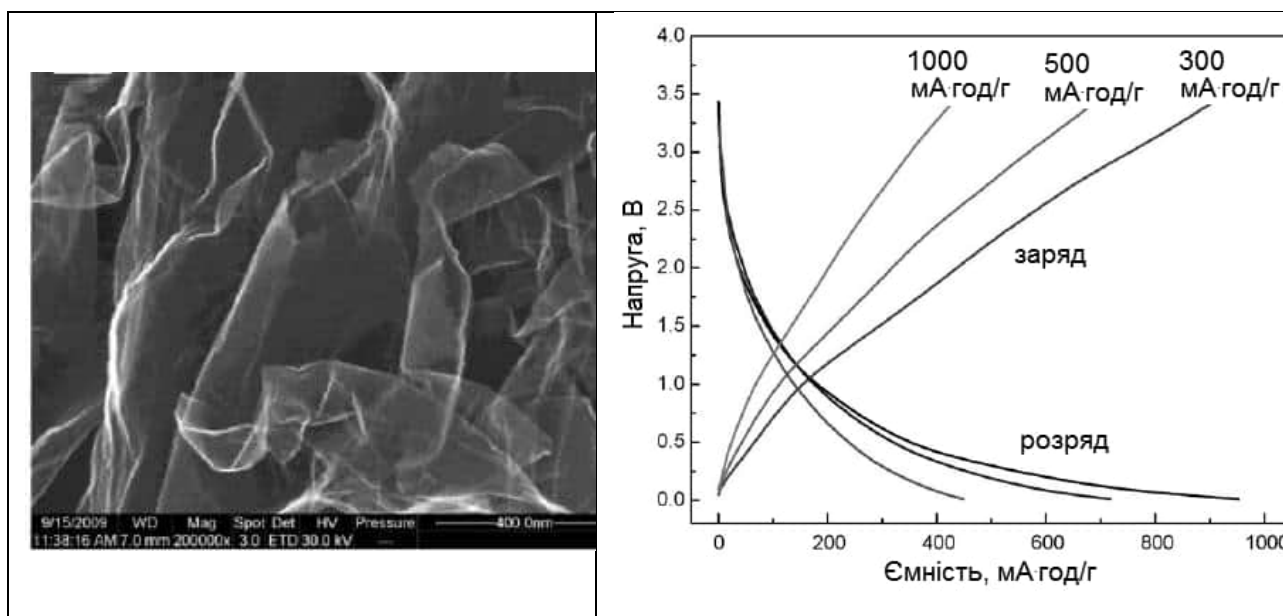


Рис. 5.6. Графенові листи та заряд-розрядні криві при різних навантаженнях

Li-B

Літій-бор сплави як аноди літій-іонних джерел струму вперше досліджені у роботі D.Zhou та ін. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5731–5737.

Теоретична питома ємність сплаву LiB рівна 452 мА·год/г, що набагато вище, ніж 372 мА·год/г для графітового анода. Розрядна крива LiB-електрода містить плато, які відповідають розряду вільного літію і літію в матриці LiB фази (Рис. 5.7). Виявлено, що 30% літію може бути виведено із матриці LiB в процесі розряду.

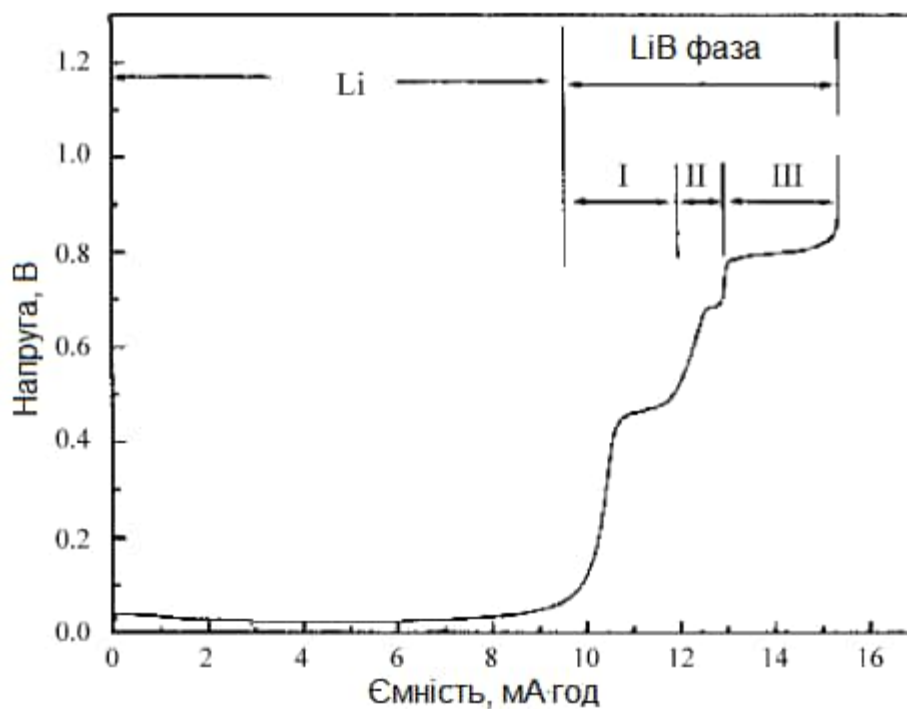


Рис. 5.7. Розрядна крива LiB-електрода

Розрядна питома ємність (Рис. 5.8) LiB-електрода після першого циклу складає 226 мА·год, а після 15 циклів заряду/розряду зменшується до 149 мА·год/г (66,2% від початкового значення). Ефективність заряду/розряду знижується з 98,3 до 94,6%.

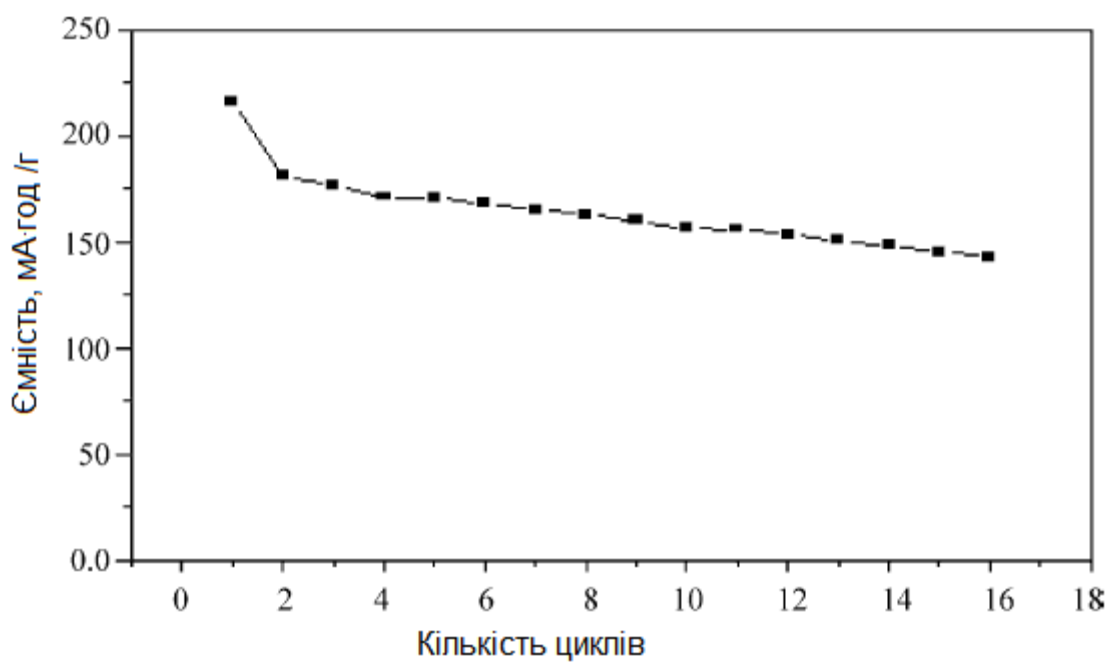


Рис. 5.8. Розрядна питома ємність LiB-електрода

Li-B-C

Тернарна фаза LiBC являє собою повністю інтеркальовану гетеро-графітоподібну структуру ($P6_3/mmc$, $a = 0.2749$, $c = 0.7053$ нм). Фаза LiBC містить в три рази більше літію ніж літований графіт (Рис. 5.9).

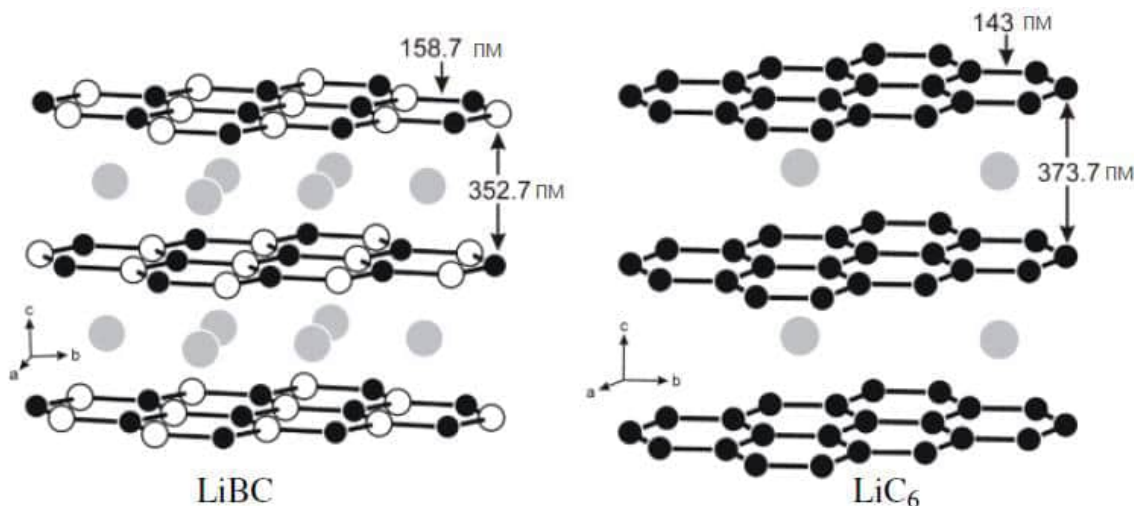


Рис. 5.9. Кристалічна структура фаз LiBC фаза LiC₆

Тим не менш, LiBC в дійсності показує погану роботу як в якості анода, так і в якості матеріалу катода згідно даних Th. Langer *et al.* *Z. Naturforsch.* 2012, 67b, 1212 – 1220.

Максимальна зарядна ємність 132.6 мА·год/г (1-й цикл) знижується до 37.1 мА·год/г після 5-го циклу. Нестабільність LiBC електрода також ілюструє циклічна вольтамперометрія (Рис. 5.10).

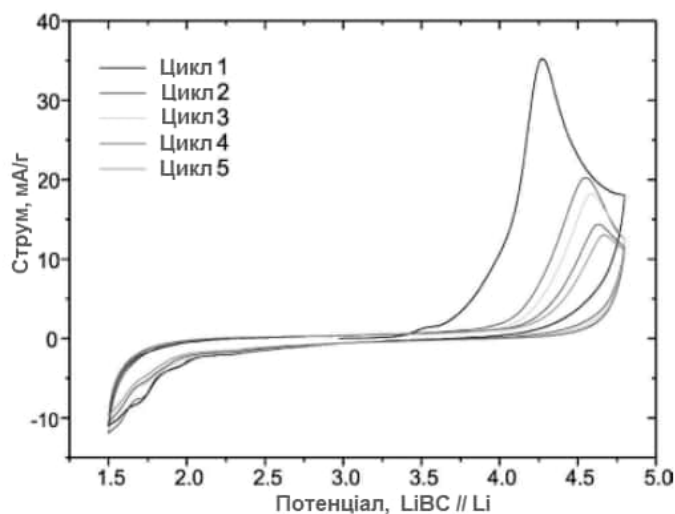
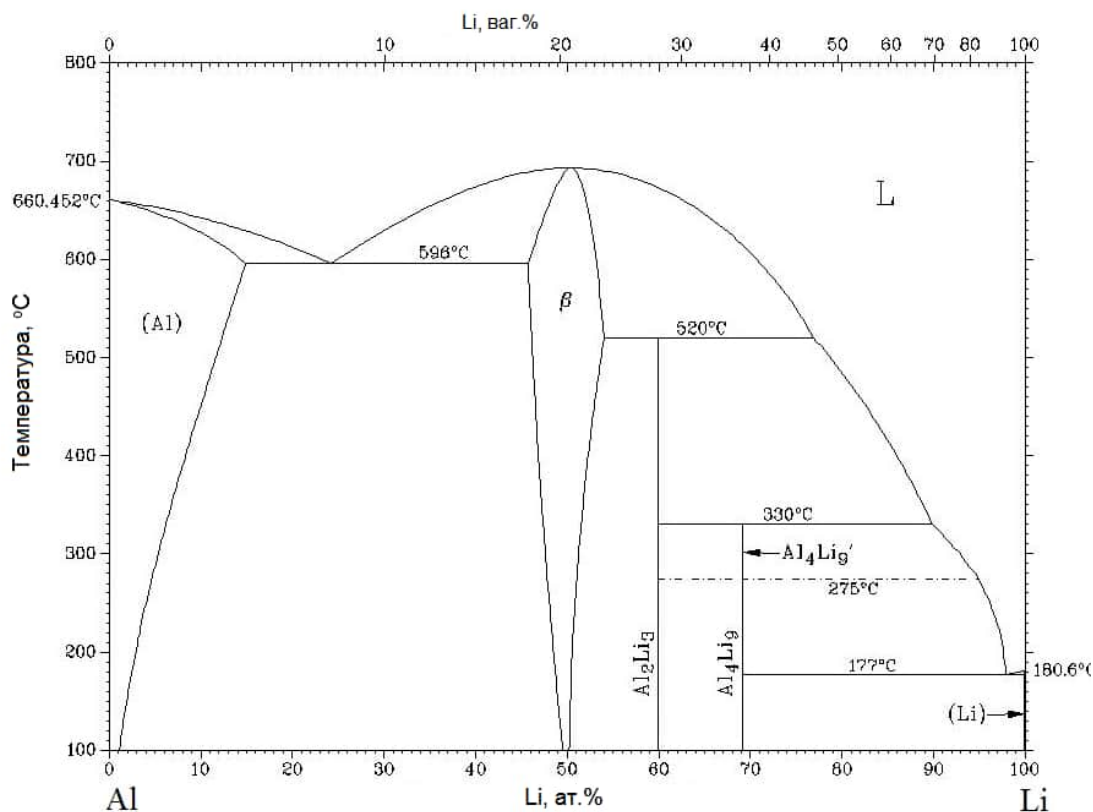


Рис. 5.10. Циклічні вольтамперометричні криві для LiBC електрода

Li-Al.

Вперше літій-алюмінієві сплави в якості негативного електроду були використані в батареях фірми *Bridgestone/Seiko*. Використано фазу еквіатомного складу LiAl , хоча згідно діаграми стану в системі Li-Al існує ще дві фази із більшим вмістом літію, це Li_9Al_4 і Li_3Al_2 . Фаза LiAl_3 є метастабільною і її утворення в значній мірі залежить від чистоти вихідних компонентів та методу синтезу сплавів (Рис. 5.11, Табл. 5.3).

Рис. 5.11. Діаграма стану системи Li-Al Таблиця 5.3. Кристалографічні характеристики сполук системи Li-Al

Сполука	СП/СТ	П.Г.	Параметри комірки, нм.		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
LiAl_3	Cu_3Au	$Pm-3m$	0.4010		
$\text{Li}_{0,95}\text{Al}$	$\text{Li}_{0,95}\text{Al}$	$I-4$	1.0051		0.6357
LiAl	NaTl	$Fd-3m$	0.63703		
Li_3Al_2	Li_3Al_2	$R-3m$	0.4508		1.4259
Li_9Al_4	Li_9Al_4	$C2/m$	1.89352	0.44988 $\beta = 105.446$	0.54288

Вимірювання залежності електрохімічний потенціал-склад сплаву Li-Al (Рис. 5.12) при 423°C описано у роботі (C.J. Wen B. A. Boukamp, R. A. Huggins, W. Weppner, J. Electrochem. Soc., 1979, 126, 2258.).

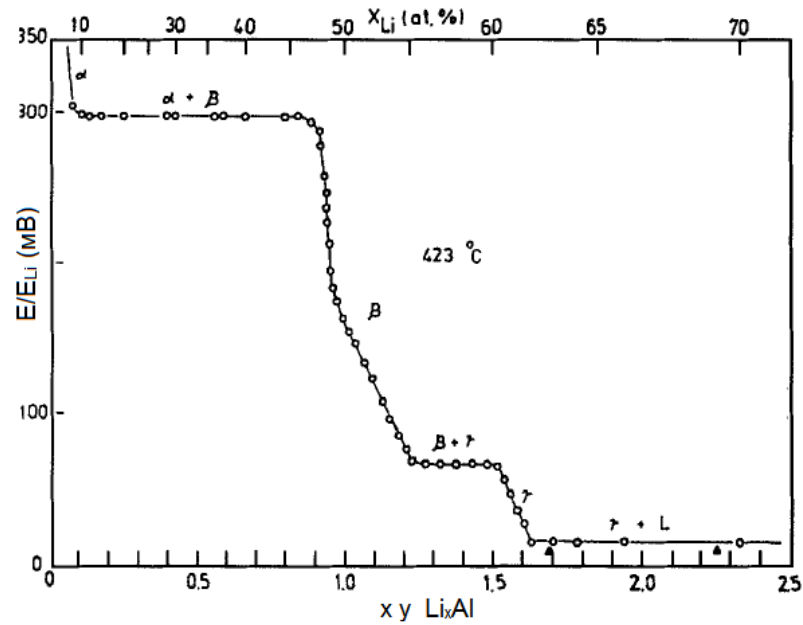


Рис. 5.12. Залежність номінальної напруги від складу сплаву.

Коефіцієнт хімічної дифузії в області гомогенності β -фази значно зменшується при збільшенні вмісту літію (Рис. 5.13).

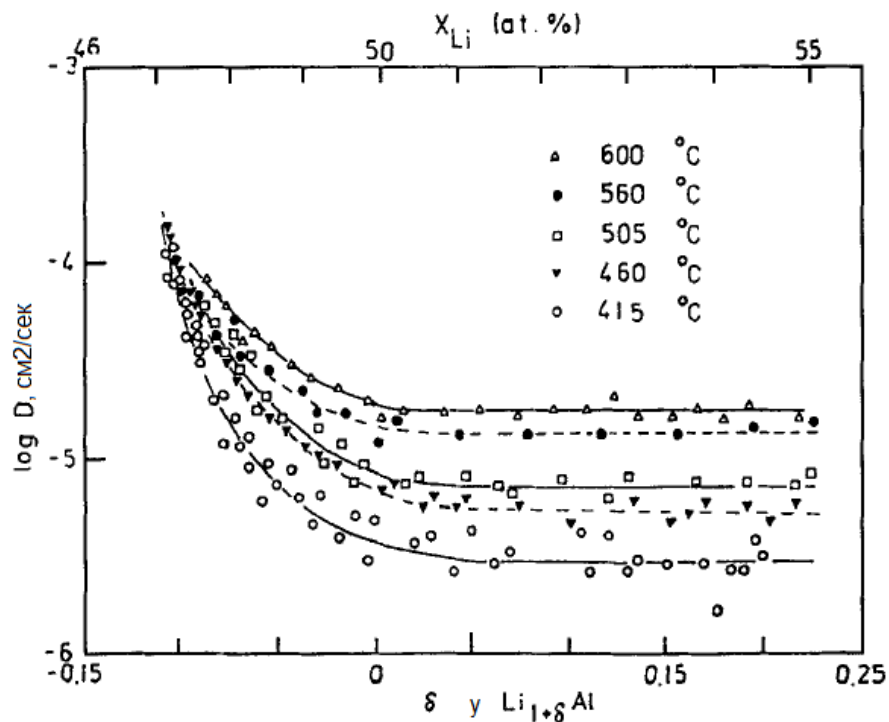


Рис. 5.13. Залежність Коефіцієнт хімічної дифузії від складу β -фази

Таблиця 5.4. Кристалографічні характеристики сполук системи Li-In

Сполука	СП/СТ	П.Г.	Параметри комірки, нм.		
			a	b	c
LiIn	NaTl	Fd-3m	0.6792		
Li ₃ In ₂	Bi ₂ Te ₃	R-3m	0.4748		1.4740
Li ₂ In	Li ₂ Ga	Cmcm	0.4763	1.0017	0.4735
Li _{22-x} In _{8+x} (x=0.1)	Li _{22-x} In _{8+x}	C2/m	1.4156(3)	0.4729(1) β=105.89(1)°	0.8617(2)
Li _{11-x} In _{4+x} (x=1.05)	Li _{11-x} In _{4+x}	P-3m1	0.47480(7)		1.4283(3)
Li _{10-x} In _{2+x} (x=1.59)	Li _{10-x} In _{2+x}	P6/mmm	0.46975(7)		1.1526(2)
Li ₁₃ In ₃	Li ₁₃ In ₃	Fd-3m	1.3556		

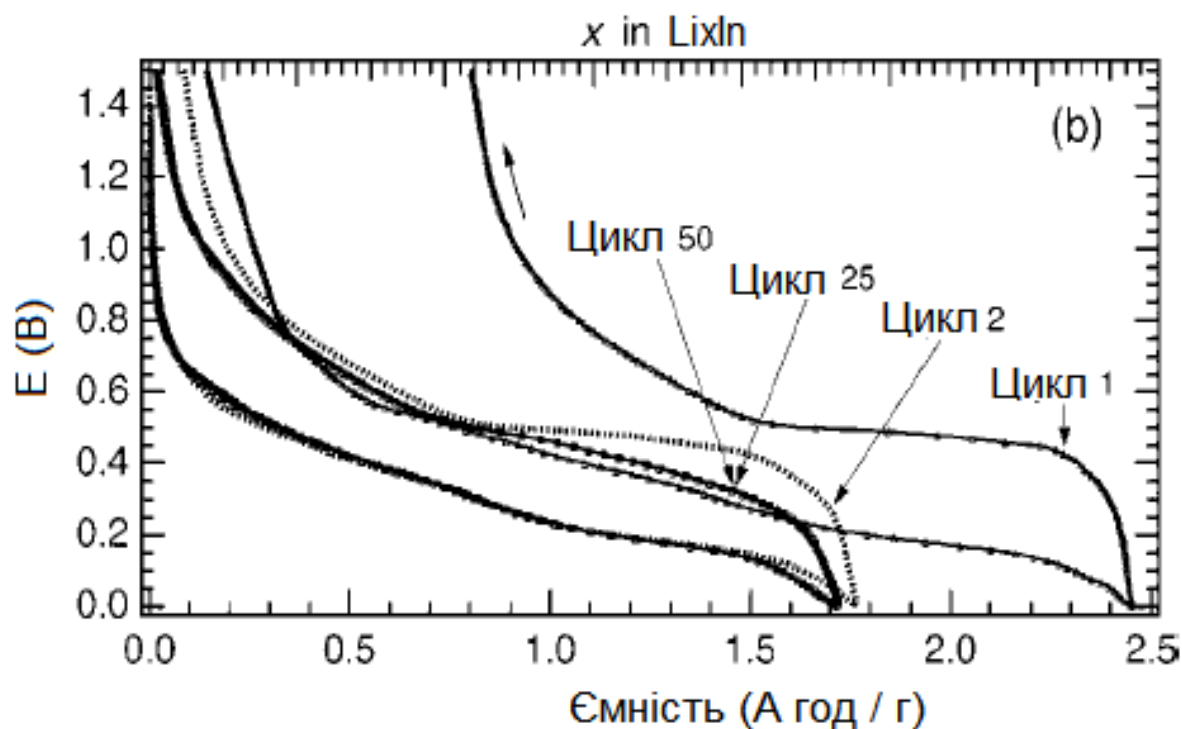


Рис. 5.15. Залежність ємності електродів від числа циклів.

Li-Si

Згідно діаграми стану системи Li-Si (рис. 5.16), яка вивчалась, в основному термічним методом, в деяких випадках використовувався рентгеноструктурний аналіз літій із силіцієм утворюють 4 бінарних силіциди: $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, та $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Існує суттєва відмінність між кількістю бінарних сполук, знайдених при побудові діаграми стану, та наявними літературними даними для бінарних фаз. Таким чином, наявна діаграма стану системи Li-Si є неповною і потребує уточнення. Кристалографічні характеристики бінарних силіцидів літію подані у таблиці 5.5.

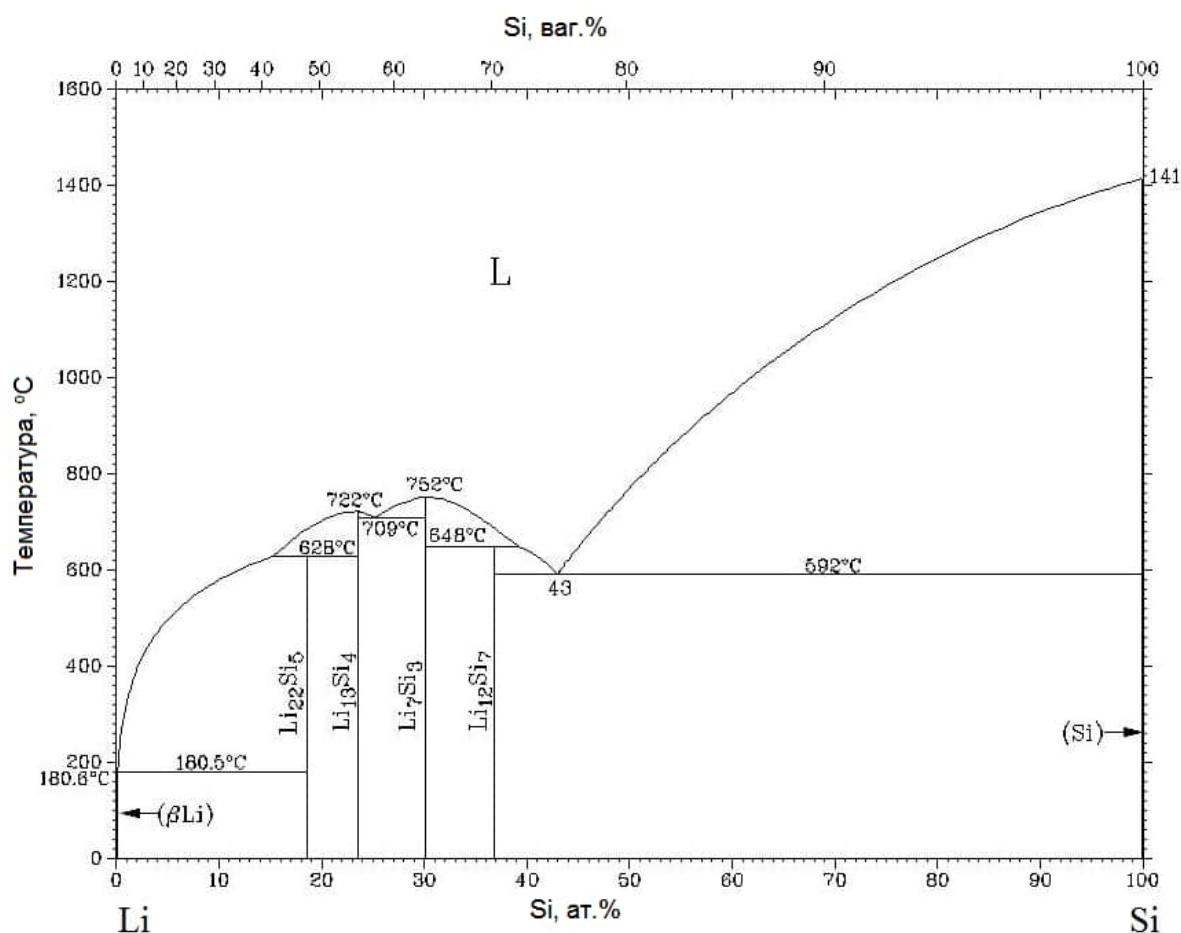


Рис. 5.15. Діаграма стану системи Li-Si

Таблиця 5.5. Кристалографічні характеристики сполук системи Li-Si

Сполука	СП/СТ	П.Г.	Параметри комірки, нм.		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Li ₂₂ Si ₅	cF32/Li ₂₂ Pb ₅	<i>F23</i>	1.875		
Li ₄ Si		<i>Ромб.</i>	3.44	2.50	0.449
Li ₁₇ Si ₄ (Li ₇ Si ₂)	oP36/Li ₁₇ Si ₄	<i>Pbam</i>	0.799	1.521	0.443
Li ₁₀ Si ₃		<i>Куб.</i>	1.861	3.796	6.608
Li ₁₄ Si ₆ (Li _{2.33} Si)	hR6/Mo ₂ B ₅	<i>R3m</i>	0.4435		1.8134
Li ₂ Si	mS12/OsGe ₂	<i>C2/m</i>	0.770	0.441 $\beta=113.4^\circ$	6.656
Li ₁₂ Si ₇	oP152/Li ₁₂ Si ₇	<i>Pnma</i>	0.8616	1.9737	1.4341

Механізм електрохімічного літування при кімнатній температурі описано у літературі (M. N. Obrovac, L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, 7, A93; T. D. Hatchard and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151, A838; J. Li and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154, A156.). Під час розряд/заряду відбуваються процеси: Si(крис.) + xLi⁺ + xe⁻ ↔ Li_xSi(аморфн.) ↔ Li_xSi(крис.)

В залежності від складу спостерігається 4 плато при різних значеннях потенціалу, які відповідають за утворення чотирьох бінарних силіцидів літію.

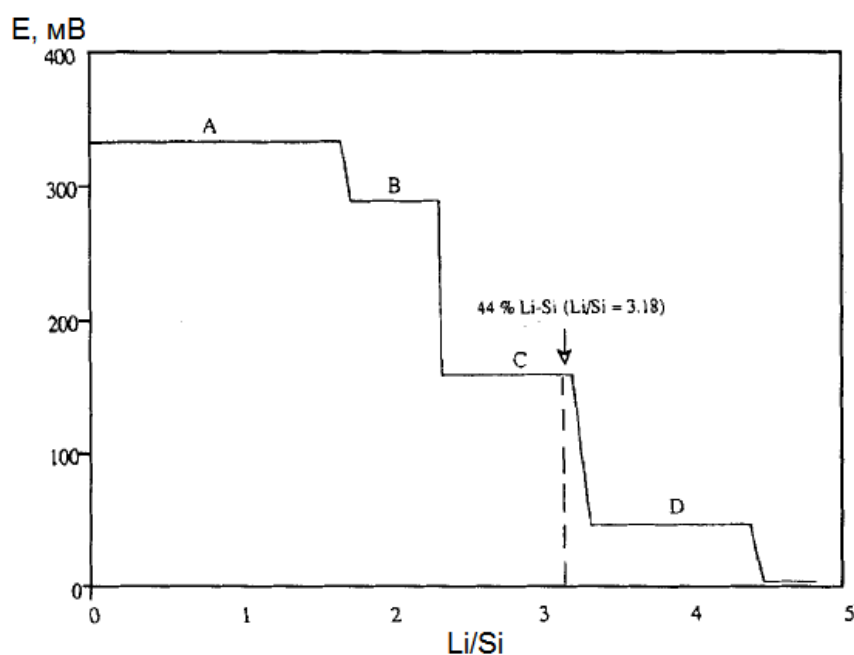


Рис. 5.16. Залежність потенціалу від складу сплавів Li-Si (A. Du Pasquier, F. Disma, T. Bownier, A.S.Gozdz, G. Amatucci, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 472).

Однак, стабільність кремнієвих електродів не значна (Рис. 5.17)

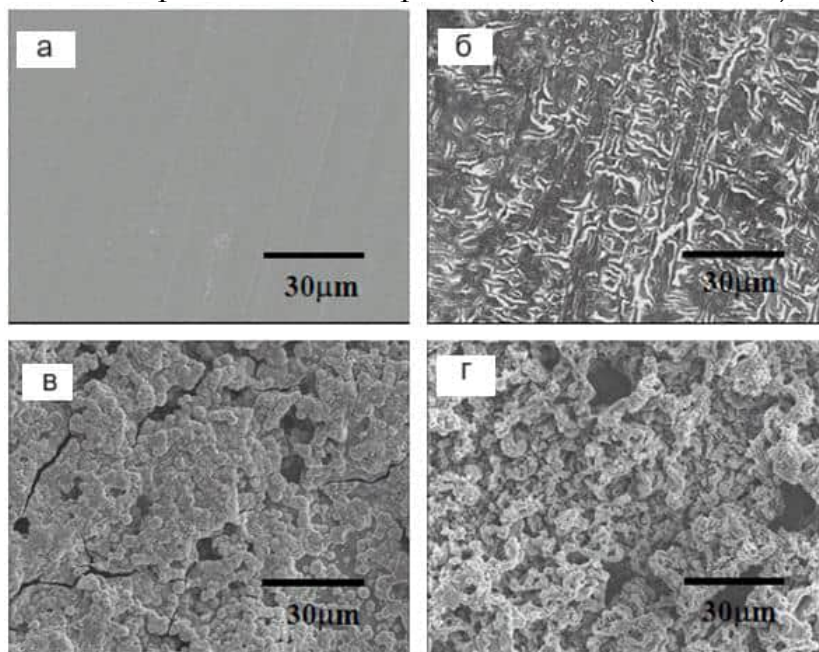


Рис. 5.17. Зміна морфології поверхні плівки електрода-Si протягом циклювання: (а) до циклювання, (б) після п'ятого циклу (в) після 10-ого та (г) після тридцятого цикл заряд/розряду при навантаженні 0.25С.

Останнім часом значної уваги приділяється нано-кремнієвим електродам, які переважно мають аморфну структуру або нанокристалічну.

Такі електроди мають більший ресурс і навіть після 50 циклів їх питома ємність залишається вищою ніж 200 мАгод/г (Рис. 5.18, 5.19).

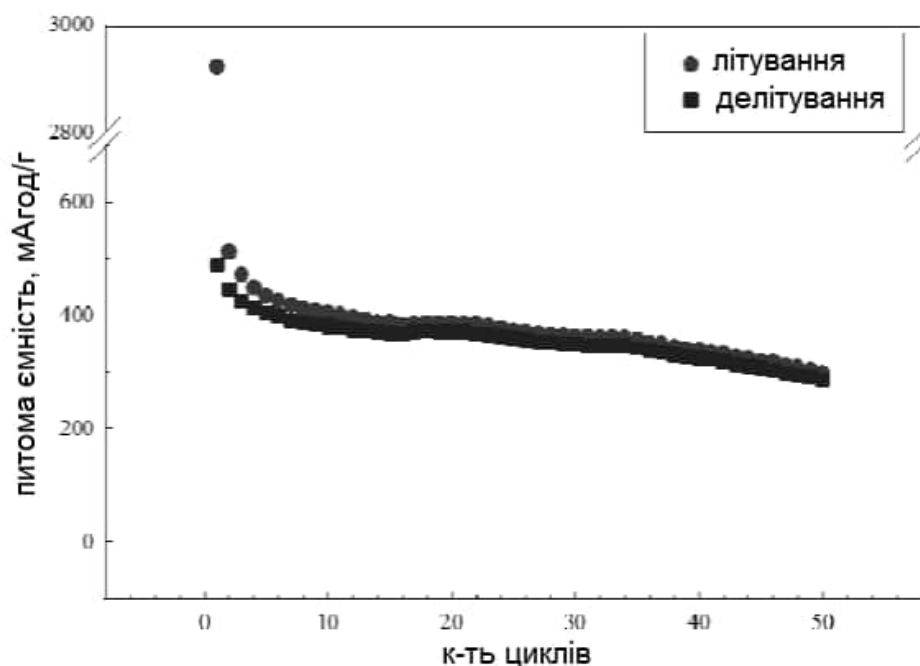
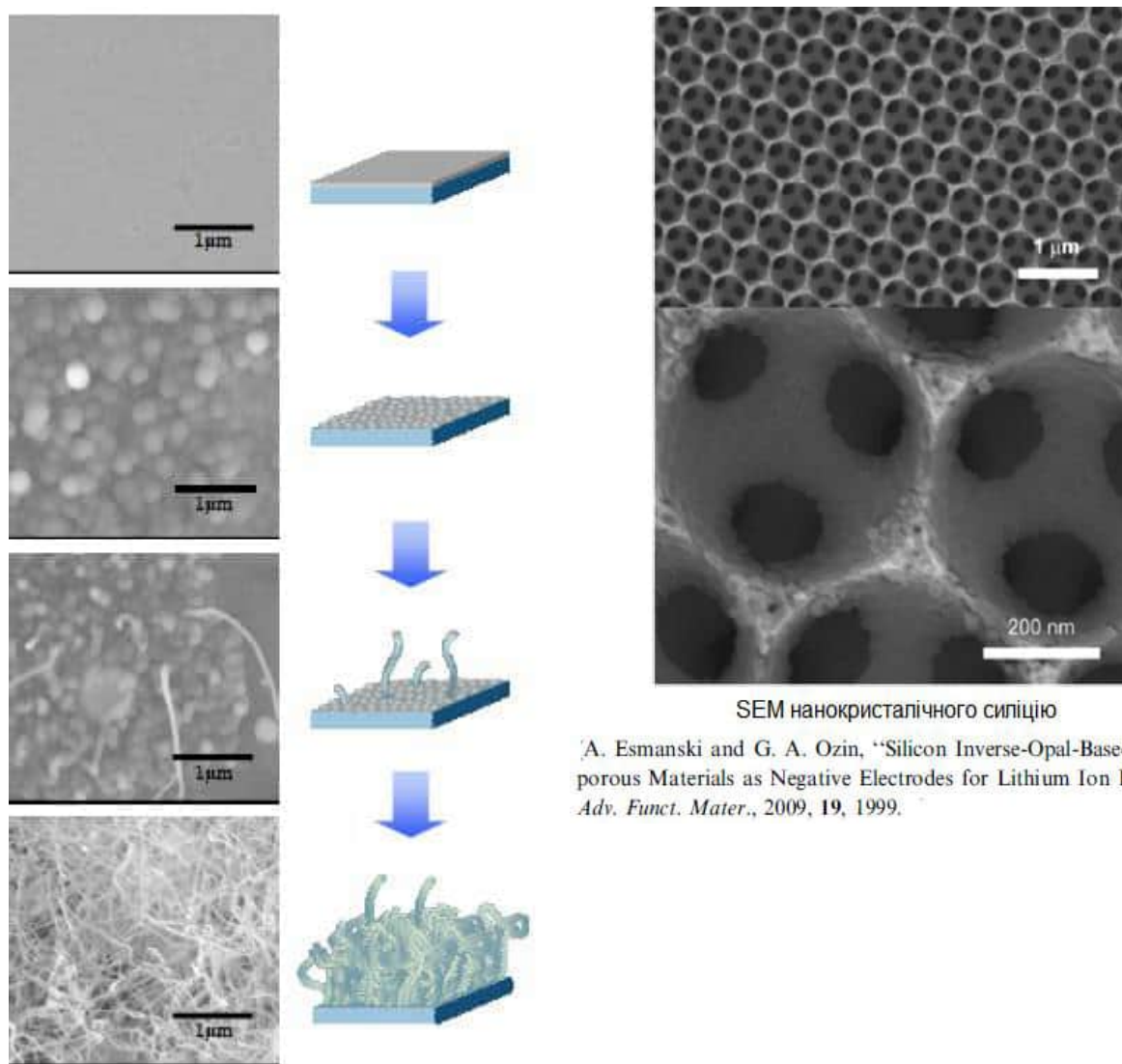


Рис. 5.18. Залежність питомої ємності від кількості заряд-розрядних циклів.



SEM нанокристалічного силіцію

[A. Esmanski and G. A. Ozin, "Silicon Inverse-Opal-Based Macroporous Materials as Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries" *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 1999.]

Рис. 5.19. Механізм утворення нановолоконного аморфного Si з даних SEM (зліва) (К.-Н. Lee, Pohang University of Science and Technology) та пористна структура нанокристалічного Si (справа)

Li-Si-C

Силіцій як і навіть відносно міцні метали не в змозі витримувати 400% об'ємне розширення під час інтеркаляції іонів літію у металеву матрицю, і це приводить до виникнення значних напружень які спричинюють розтрісківання матеріалу електроду, подрібнення та втрату міжчастинкових електричних контактів. Циклювання Si-C композитних анодів набагато краще, ніж у чистого Si

аноду, оскільки вуглець як активна добавка має невелике розширення об'єму в процесах лутування-делітування. Різні методи використовуються для приготування Si/C композитних анодів:

1. Піроліз або хімічне/теплове осадження з парової фази (CVD/TVD).
2. Подрібнення в кульовому млині або механічне подрібнення.
3. Поєднання піролізу і механічного подрібнення.
4. Хімічні реакції (гелі).
5. Інші методи

Під час дослідження процесів літування/делітування було зроблено висновок, що протягом першого втілення Li^+ насичує вуглець, а потім починає утворюватися сплав з Si, що приводить до співіснування тому Li_xC_6 і аморфного Li-Si сплаву.

Ємність електродного матеріалу на основі наноккомпозитів Si- C складає близько 1000 мАг/г протягом більш ніж 100 циклів літування/делітування. Поліпшення можуть виникати як за рахунок усунення розтріскування, що призводить до збереження шляхів провідності, так і за рахунок впровадження в матеріал електроду провідної добавки - вуглець. Безсумнівно, електрохімічні характеристики сплавів поліпшуються за рахунок наноструктурування, тому що зменшення розміру вносить зміни в процеси деформації частинок і зменшує розтріскування. Наприклад, тонкі плівки аморфного кремнію, одержані методом напилення на поверхню мідної фольги, володіли практично 100 %-ої оборотністю при ємностях вище 3000 мАг/г.

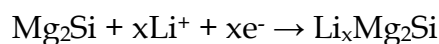
Si-C композити синтезовані з використанням вуглецевого гелю (аноли отримані розпиленням кремнію в золь-гелі графіту) показали ємністю 832 мАг/г кулонівською ефективністю близько 88% після 25-й циклів. Наноструктурні Si-C композити синтезовані шляхом диспергування нано-Si порошоків у аерогелі вуглецю і з подальшою карбонізацією досягли оборотної ємності 1450 мАг/г. Такі електроди характеризуються однорідним розподілом наночастинок Si у аморфній вуглецевій матриці.

Li-Si-M системи (M: активний / неактивний метал).

Інтерметалідів (Si-активного металу і Si-неактивним метал) як анодні матеріали отримали увагу декількох наукових груп. Магній і срібло є активними компонентами у формуванні літій-металевих сплавів електрохімічним шляхом. Потрійні силіциди (Li-Метал-Si) мають більш сприятливий профіль розрядних кривих і вищу оборотну ємність, ніж бінарні Li-Si сплави.

Втілення (електрохімічне літування) літію у Mg_2Si при температурі навколишнього середовища описуються наступною схемою (H. Kim, J. Choi, H.-J. Sohn and T. Kang, J. Electrochem. Soc., 1999, 146, 4401):

а) Втілення Li в октаедричні порожнечі анти-флюоридної структури Mg_2Si та формування Li_xMg_2Si



б) Після насичення Li_xMg_2Si до критичного значення x - $Li_x(кр)Mg_2Si$ починається процес розпаду з утворенням тернарної та бінарних фаз

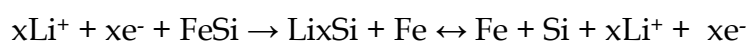
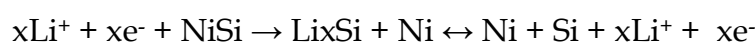


Також були вивчені електрохімічні властивості такої Si-активної фази як інтерметалід $CaSi_2$ (J. Wolfenstine, J. Power Sources, 2003, 124, 241). Для електродів Li-Ca-Si при кімнатній температурі притамана наступна реакція:



Крім сполук Si-активних металів, також вивчалися сполуки Si-неактивних металів, приклади яких наведено у таблиці 5.6.

Також вивчалися інші фази, такі як $NiSi$ і феросиліцій $FeSi$ в якості альтернативних матеріалів анодів. Враховуючи те, що Ni і Fe є неактивними елементами відносно Li, була запропонована наступний механізм:



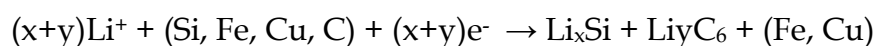
Тут, Ni або Fe, як очікується, виступає в якості матриці для формування Li_xSi в наступних циклах. Для $NiSi$, перша розрядна ємність була 1180 мАгод/г, що відповідає втіленню 3,82 моль Li та початкова кулонівська ефективність склала 80%.

Таблиця 5.6. Фазовий склад та потенціал окремих фаз в системах Li-Si-M системи (M - d-метали).

Система	Вихідна фаза	Фази у рівновазі	Потенціал (мВ) відн. Li	Li (моль/кг ⁻¹)
Li-Si-Mo	Mo ₅ Si ₃	Mo ₅ Si ₃ - Mo ₃ Si - Li ₂₂ Si ₅	3	9.7
Li-Si-Mn	Mn ₃ Si	Mn ₃ Si - Mn - Li ₂₂ Si ₅	43	19.7
Li-Si-Mn	Mn ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃ - Mn ₃ Si - Li ₁₃ Si ₄	45	11.1
Li-Si-Mo	MoSi ₂	MoSi ₂ - Mo ₅ Si ₃ - Li ₁₃ Si ₄	120	24.8
Li-Si-Cr	Cr ₅ Si ₁₃	Cr ₅ Si ₁₃ - Cr ₃ Si - Li ₁₃ Si ₄	138	11.6
Li-Si-Mn	MnSi	MnSi - Mn ₅ Si ₃ - Li ₇ Si ₁₃	163	10.4
Li-Si-Ti	TiSi	TiSi - Ti ₅ Si ₃ - Li ₇ Si ₃	182	11.3
Li-Si-Nb	NbSi ₂	NbSi ₂ - Nb ₅ Si ₃ - Li ₇ Si ₃	184	19.0
Li-Si-V	VSi ₂	VSi ₂ - V ₅ Si ₃ - Li ₇ Si ₃	191	25.2
Li-Si-Cr	CrSi	CrSi - Cr ₅ Si ₃ - Li ₇ Si ₃	205	10.8
Li-Si-Ta	TaSi ₂	TaSi ₂ - Ta ₅ Si ₃ - Li ₇ Si ₃	211	12.6
Li-Si-Cr	CrSi ₂	CrSi ₂ - CrSi - Li ₇ Si ₃	223	18.8
Li-Si-Ni	Ni ₇ Si ₁₃	Li ₇ Si ₁₃ - NiSi - Li ₁₂ Si ₇	316	12.1

Хоча ці інтерметалідні електроди показали кращі характеристики ніж електроди із порошку Si, однак їх ємність швидко зменшується в процесах циклювання із за значних об'ємних змін. Електрохімічні літування / делітування проведено також для інтерметалідів CoSi₂, FeSi₂, NiSi₂ і SiB₃ (A. Netz, R. A. Huggins and W. Weppner, J. Power Sources, 2003, 119-121, 95.).

Два різних композиційних анодних матеріали Fe-Cu-Si/C, виготовлених з використанням високоенергетичного кульового млину (НЕВМ) вивчалися на предмет їхньої здатності до циклювання. Виготовляли композиційні матеріали з порошків у співвідношенні Cu: Fe: Si = 1:1:2.5 і 1:1:3.5 (С.-Н. Doh., Bull. Korean Chem. Soc. 2008, Vol. 29, No. 2). Оборотна заряд / розрядна реакція у загальному випадку має вигляд:



На рис. 5.20 показано криві початкових 1-, 2- заряд/розрядних циклів із ємностями 1758 і 1133 мАгод/г відповідно.

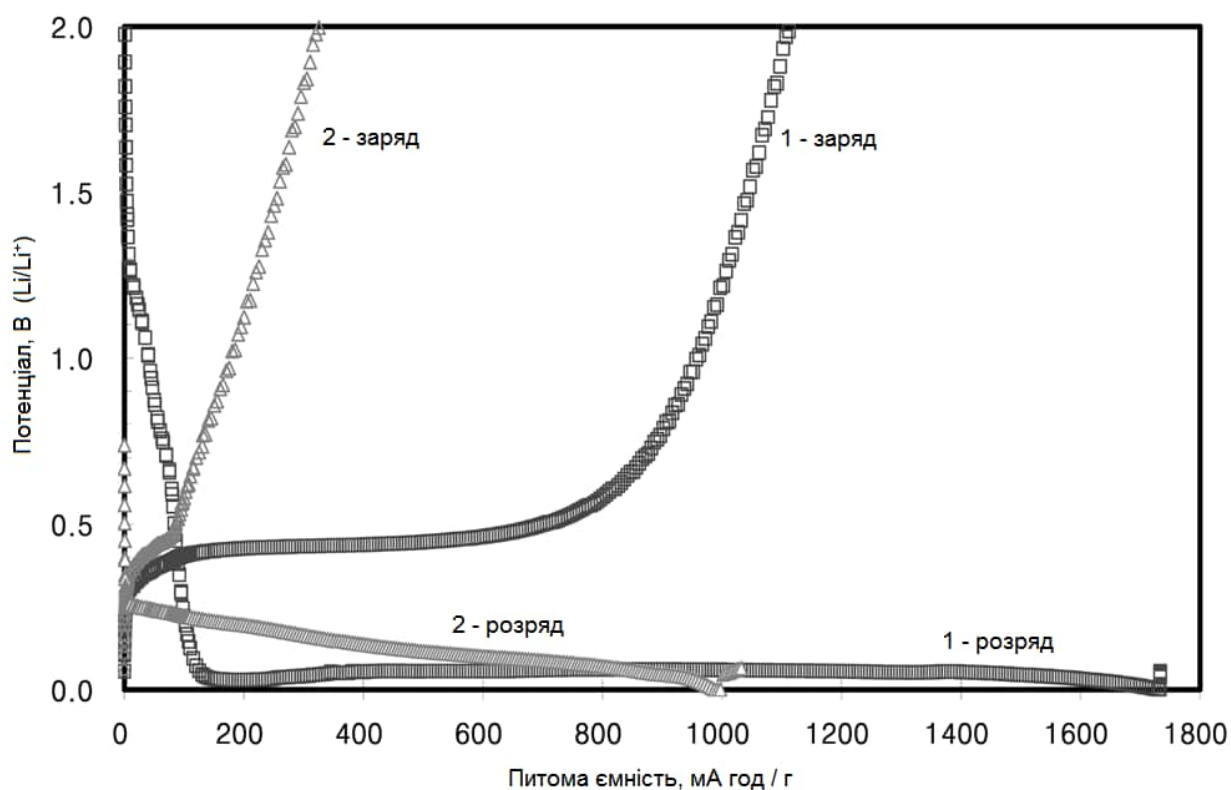


Рис. 5.20. Криві початкових 1-, 2- заряд/розрядних циклів анодного матеріала Fe-Cu-Si/C.

Li-Ge

Сплави системи Li-Ge також досліджувалися в якості анодних матеріалів літійових ХДЄЄ.

Згідно діаграми стану вісім бінарних фаз утворює літій із германієм (рис. 5.21, табл. 5.7). Германід $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$ є метастабільною фазою. Сполука складу Li_7Ge_2 не ізоструктурна з силіцидом аналогічного складу. Для сполуки Li_9Ge_4 пропонується гексагональна комірка з періодами $a=0.449$, $b=0.787$, $c=2.444$ нм. Сполуки LiGe , Li_7Ge_2 , Li_7Ge_3 кристалізуються безпосередньо з розплаву конгруентно при 810, 1050 і 1040 К відповідно. $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$, Li_9Ge_4 , $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7$ утворюються перетиктичними реакціями: при $T=910$ К, $T=1010$ К та $T=780$ К відповідно. Германід $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ утворюється по перетиктоїдній реакції при $T=780$ К.

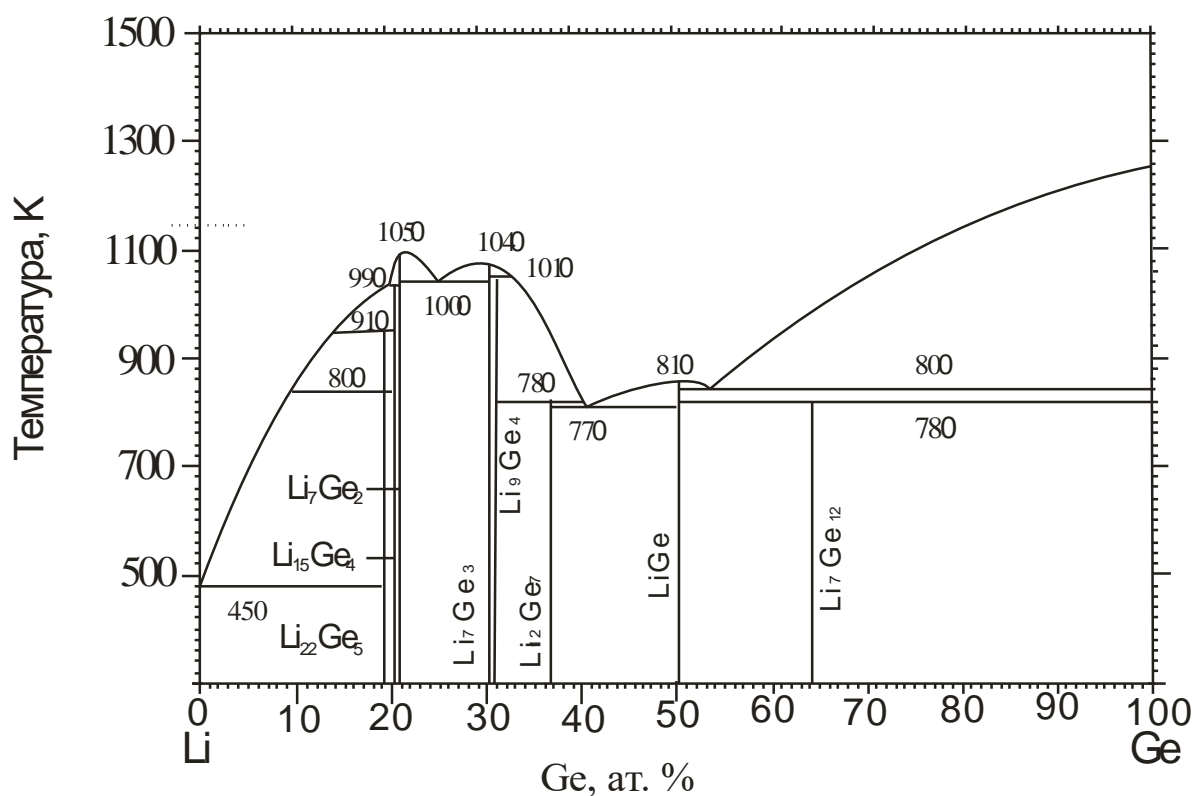


Рис. 5.21. Діаграма стану системи Li-Ge

Таблиця 5.7. Кристалографічні характеристики сполук систем Li-Ge

Сполука	СП/СТ	П.Г.	Параметри комірки, нм.		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Li ₂₂ Ge ₅	cF432/Li ₂₂ Pb ₅	<i>F23</i>	1.8929		
Li ₁₅ Ge ₄	cI76/Cu ₁₅ Si ₄	<i>I43d</i>	1.0825		
Li ₇ Ge ₂	oP36/Li ₇ Ge ₂	<i>Cmmm</i>	0.924	1.321	0.463
Li ₁₄ Ge ₆	/Mo ₂ B ₅	<i>R3m</i>	0.4494		1.8439
Li ₉ Ge ₄	oS52/Na ₉ Sn ₄	<i>Cmcm</i>	0.449	0.787	2.444
Li ₁₁ Ge ₆	oS68/Li ₁₁ Ge ₆	<i>Cmcm</i>	0.438	2.455	1.064
Li ₁₂ Ge ₇	oP152/Li ₁₂ Si ₇	<i>Pnma</i>	0.8763	2.0115	1.4642
LiGe	tI32/MgGa	<i>I41/a</i>	0.9810		0.5807
Li ₇ Ge ₁₂	/Li ₇ Ge ₁₂	<i>Pnm2₁</i>	1.1541	0.8073	1.5359

Протягом електрохімічного літування германію, як встановлено методами XRD і HRTEM аналізів (С-М. Park та інш. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 3115–3141), спостерігаються наступні фазові трансформації:



Електрод з Ge показав значне зменшення потужності протягом 10 циклів літування/делітування із-за великих об'ємних змін (близько 390%) подібно до інших елементів IV групи (Si та Sn).

Наноструктуровані електроди сплаву германію із 80 ат.% літію, які відповідають складу фази $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$ були досліджені у роботі [J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz. *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (5) A698-A702 (2004)]. Високі початкові значення питомої потужності спостерігалися сплаві літію з германієм. Однак для нього спостерігається повна втрата потужності після декількох. На противагу цьому, у тонких плівок аморфного германію достатньо висока ємність є аж до 62 циклів. Електрохімічне літування нанокристалічного германію продемонструвало ємність до 1.4 Агод/г після 50 циклів (рис. 5.22). Висока оборотність спостерігається для Ge-наноплівкових електродів. Короткий шлях дифузії літію в Ge зменшує напруженість та послаблює мікроструктурні пошкодження під час процесів заряд-розряду. Результати показують, що нанорозмірні мікроструктури можуть бути використані для збільшення швидкості дифузії частинок і зменшення розтріскування електродів літійових сплавів.

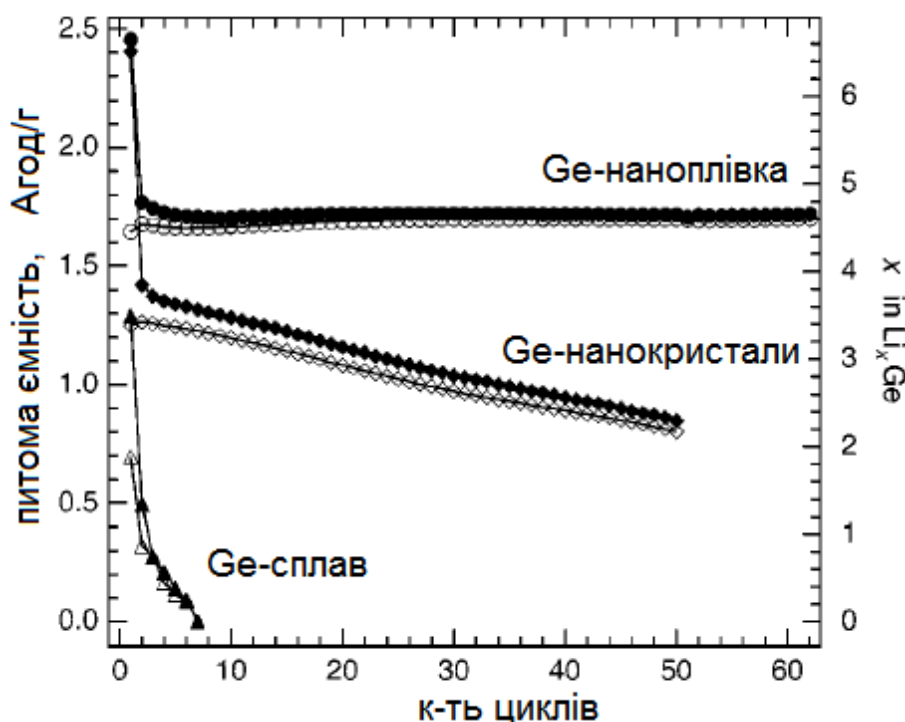


Рис. 5.22. Питома ємність різних типів Ge-електродів

Ge-нановолоконі (рис. 5.23 а, б) електроди виготовлені з використанням пар-рідинно-твердофазного синтезу на металевих підкладках (Candace K. Chan, Xiao Feng Zhang, Yi Cui. Nano Lett., Vol. 8, No. 1, 2008).

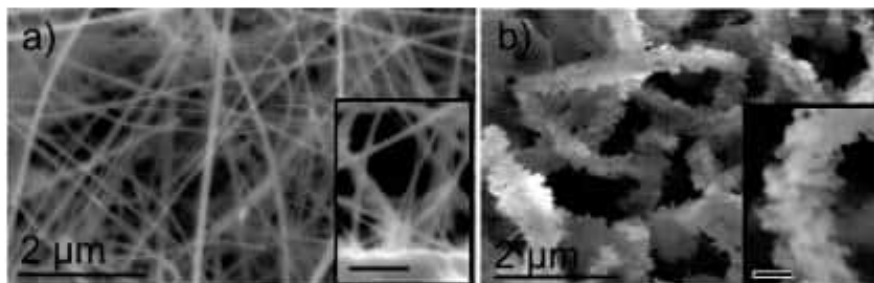


Рис. 5.23. Зміна структури Ge-нановолокна протягом літування.

Для цих електродів початкова розрядна ємність рівна 1141 мАгод/г і стабільні вони протягом 20 циклів при C/20 навантаженнях (рис. 5.24). Високі енергетичні показники спостерігалися і до 2C із кулонівським ККД > 99%. Структурна характеристика показала, що Ge-нановолокна залишаються неушкодженими і після циклювання. Таким чином, Ge-нановолокна та нанодротини є перспективними кандидатами для високо енергоємних літєвих батарей.

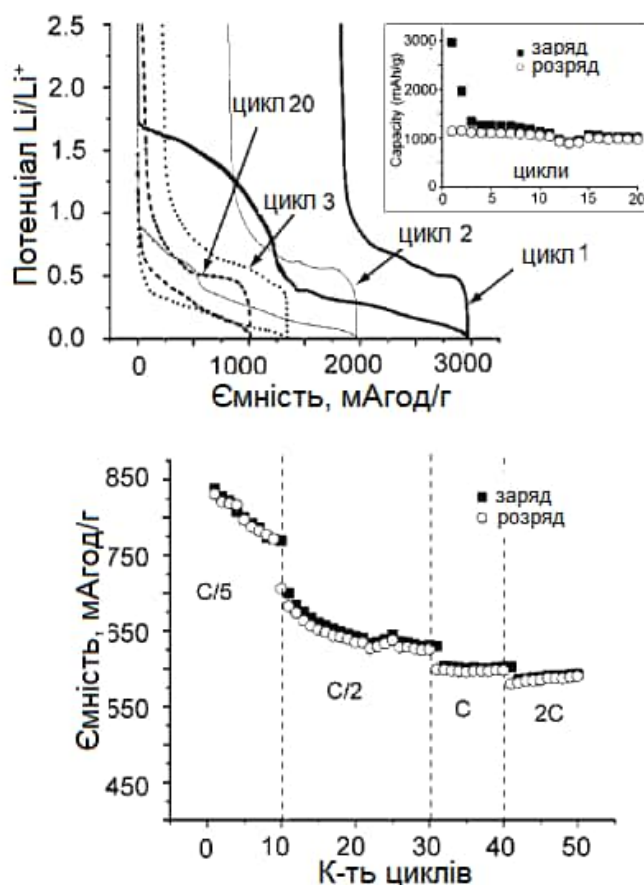


Рис. 5.24. Розрядні характеристики для германієвих нановолокон.

Li-Sn

Згідно фазової діаграми (рис. 5.25) у системі Li-Sn встановлено існування шести сполук: Li_4Sn , Li_7Sn_2 , Li_5Sn_2 , Li_2Sn , LiSn і LiSn_2 (табл. 5.8). Для фаз Li_7Sn_2 і LiSn були встановлені найбільші області гомогенності. В подальшому вивченні формули сполук Li_4Sn , Li_2Sn , LiSn_2 були уточнені і записані як $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, Li_2Sn_5 і Li_7Sn_3 відповідно.

Розчинність Li в (Sn) при температурі 200 °C менше 0.1 ат.%. Найбільше літію має сполука $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ із кубичною структурою (символ Пірсона cF32, пр. група F23) з параметром ґратки $a=1.978$ нм. Кристалічна структура сполуки Li_2Sn_4 тетрагональна, ізоморфна до Mn_2Hg_5 (символ Пірсона tP14, просторова група P4/mbm) з параметрами ґратки $a=1.0274$ нм, $c=0.3125$ нм).

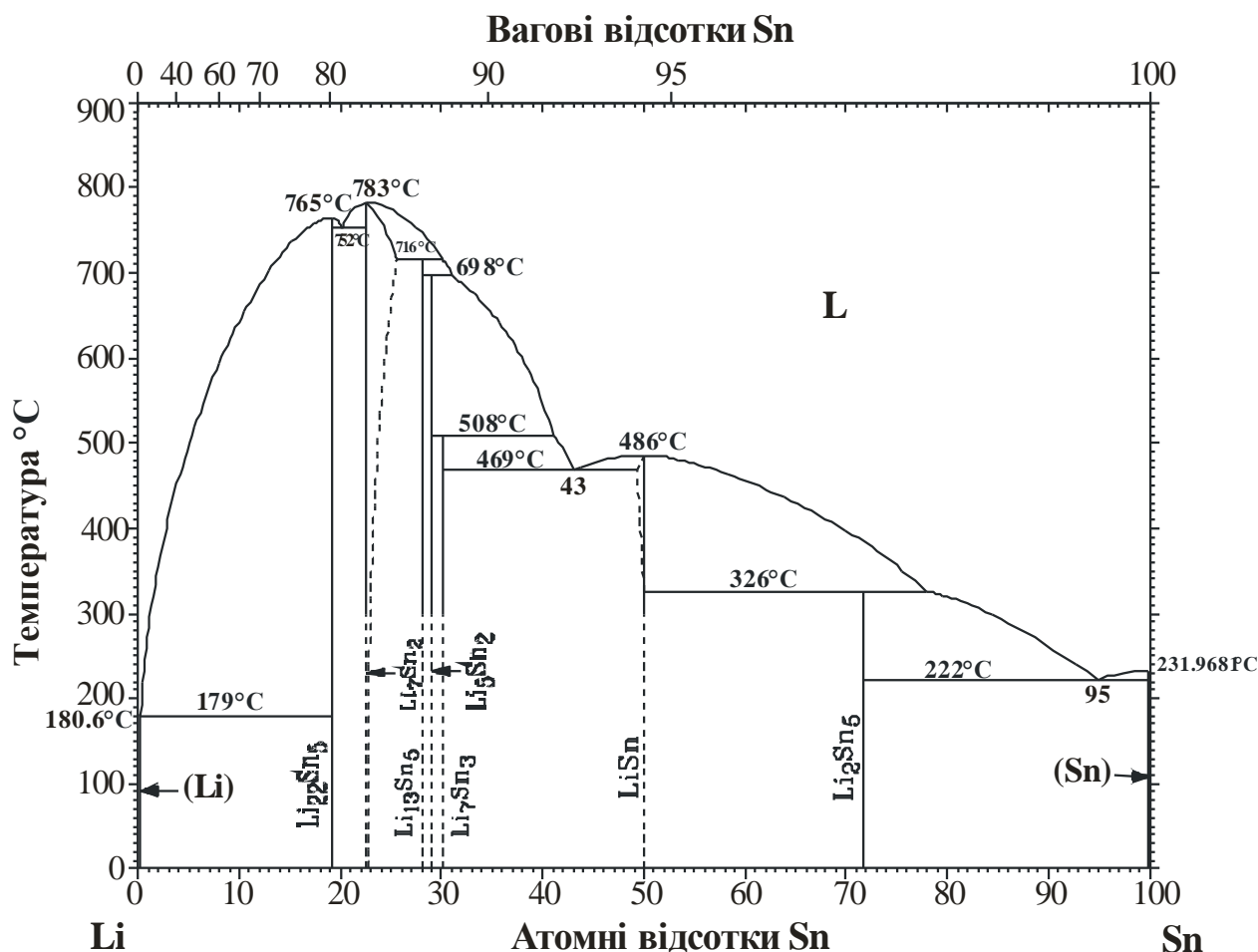


Рис. 5.25. Діаграма стану Li-Sn

Таблиця 5.8. Кристалографічні характеристики сполук системи Li-Sn

Формула	Символ Пірсона / Стр. тип	Пр. Гр.	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Li ₇ Sn ₂	oS36/Li ₇ Ge	<i>Cmmm</i>	0.980	1.330	0.475
Li ₅ Sn ₂	hR7/Mo ₂ B ₅	<i>R-3m</i>	0.474		1.983
LiSn	mP6/LiSn	<i>P2/m</i>	0.517	0.318 $\beta = 104.5$	0.774
Li ₂₂ Sn ₅	cF432/Li ₂₂ Pb ₅	<i>F23</i>	1.978		
Li ₂ Sn ₅	tP14/Mn ₂ Hg ₅	<i>P4/mbm</i>	1.0274		0.3125
Li ₁₃ Sn ₅	hP18/Li ₁₃ Sn ₅	<i>P-3m1</i>	0.470		1.712
Li ₇ Sn ₃	mP20	<i>P2₁/m</i>	0.856	0.472 $\beta = 105.95$	0.945

Вимірювання залежності електрохімічний потенціал-склад сплаву Li-Sn (Рис. 5.26), а також коефіцієнта хімічної дифузії описано у роботі (C.J. Wen, R.A. Huggins, J. Solid State Chem., 1980, 35, 376). Було встановлено, що хімічна дифузія досить швидка у всіх проміжних фазах у цій системі. Усі відомі сполуки системи Li-Sn підтверджені електрохімічними дослідженнями залежності потенціалу від складу фаз.

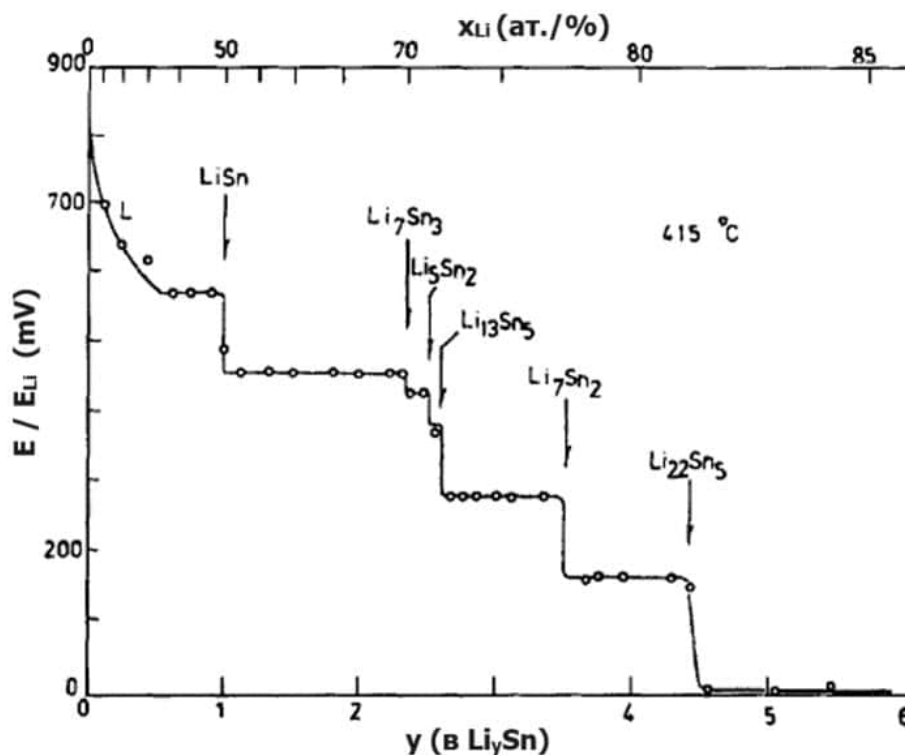


Рис. 5.26. Залежність електрохімічний потенціал-склад сплаву Li-Sn

Для $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ в процесі делітування потенціал E ($\text{Li}_{22}\text{Sn}_5 / \text{Li}$) міняється в межах 0.0-0.380 В, а коефіцієнт дифузії $(1.8-5.9) \cdot 10^{-7}$ cm^2/s . Максимальна гравіметрична енергоємність складає 959.5 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$

Li-P,As,Sb,Bi

Елементи V групи (P, As, Sb і Bi) утворюють із літієм кристалічні структури, які складається з гофрованих шарів, як показано на рисунку. Ці кристалічні структури мають великі порожнини, що забезпечує легку дифузію Li. Елементи V групи із літієм утворюють фази Li_3P , Li_3As , Li_3Sb і Li_3Bi , які забезпечують високий потенціал при використанні їх як анодів у літій-іонних акумуляторах (рис. 5.27).

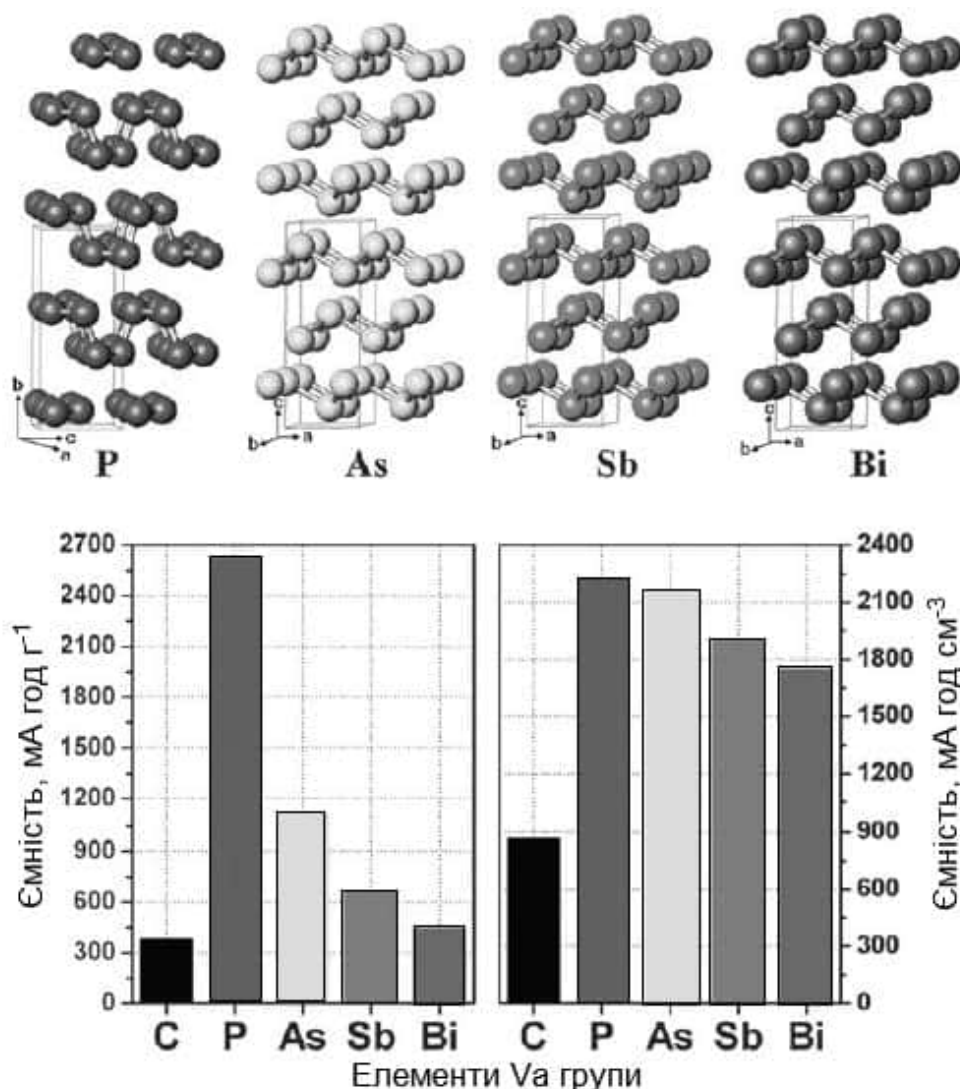
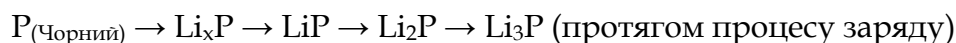


Рис. 5.27. Порівняння ємності електродів з елементів Va групи із графітовим

Протягом електрохімічного літування/делітування фосфору (С-М.Park та інш. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 3115–3141) спостерігаються наступні фазові трансформації:



Електроди із чорного Р або композиту його із С, у порівнянні із червоним фосфором, показали значне збільшення потужності протягом циклів літування/делітування (рис. 5.28).

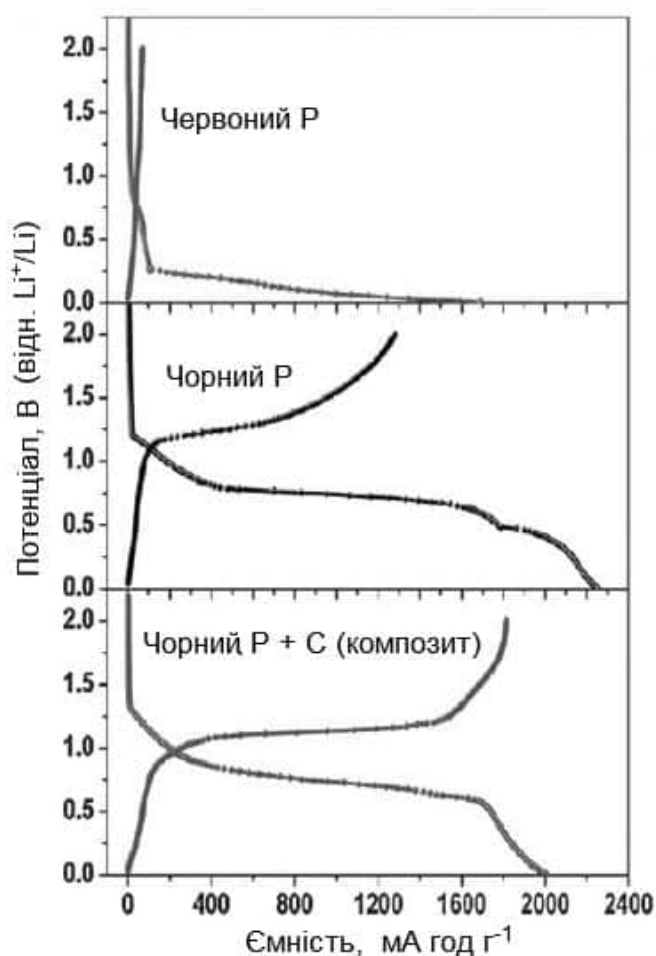
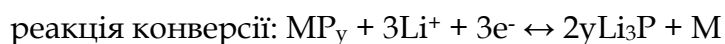
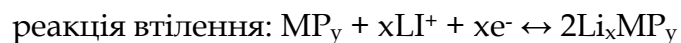


Рис. 5.28. Заряд-розрядні криві фосфорних електродів

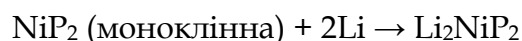
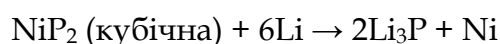
Li-T-{P,As,Sb,Bi}

Металічні фосфіди, MP_y ($M = Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn$ і $x = 1, 2, 3, 4$), при взаємодії з літієм можуть бути розділені на основному на дві категорії:



Утворення фази Li_xMP_y за реакцією втілення показує добру електрохімічну поведінку і за умови стабільності кристалічної структури, ця фаза є високоефективним анодним матеріалом (С-М. Park та інш. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 3115–3141).

Із дифосфідом нікелю досліджено обі поліморфні модифікації, які по різному взаємодіють із літієм:



Максимально дифосфід нікелю можна літувати до складу Li_5NiP_2 при цьому ємність електродів сягає $1000 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 5.29).

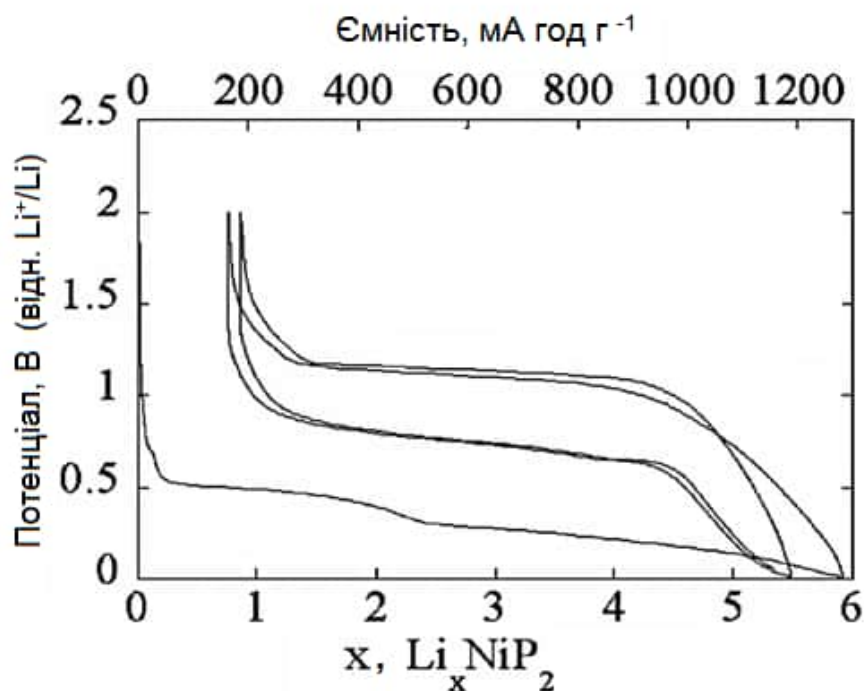
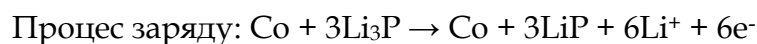
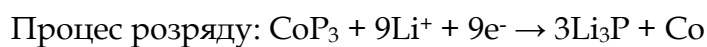
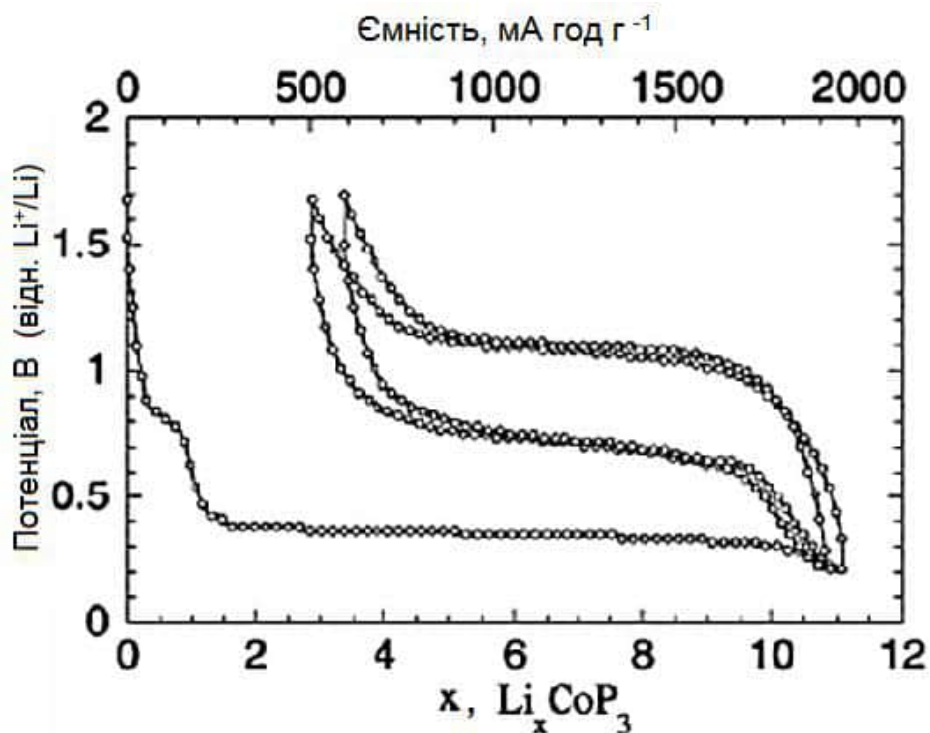


Рис. 5.29. Заряд-розрядні криві Li_xNiP_2 електродів

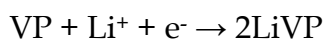
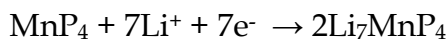
Для фосфіду кобальту процеси заряд-розряду можна зобразити схемами:



Максимальна розрядна ємність електродів сягає $1500 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 5.30):

Рис. 5.30. Заряд-розрядні криві Li_xCoP_3 електродів

Інші перехідні метали під час літування можуть утворювати тернарні фази:



Li-Zn

Достатньо складний характер взаємодії компонентів у системі Li-Zn (рис. 5.31). Всі бінарні фази мають широкі області гомогенності, а також притаманний їм поліморфізм. Кристалографічні характеристики бінарних фаз, які утворюються у подвійній системі Li-Zn приведено у табл. 5.9.

Електрохімічні властивості Li-Zn електродів для літєвих батарей, які були виготовленні зі сплаву одержаного методом кінетично керованим осадженням із парової фази (kinetically controlled vapor deposition, KCVD) вказують на їх перспективність у практичному використанні (рис. 5.32).

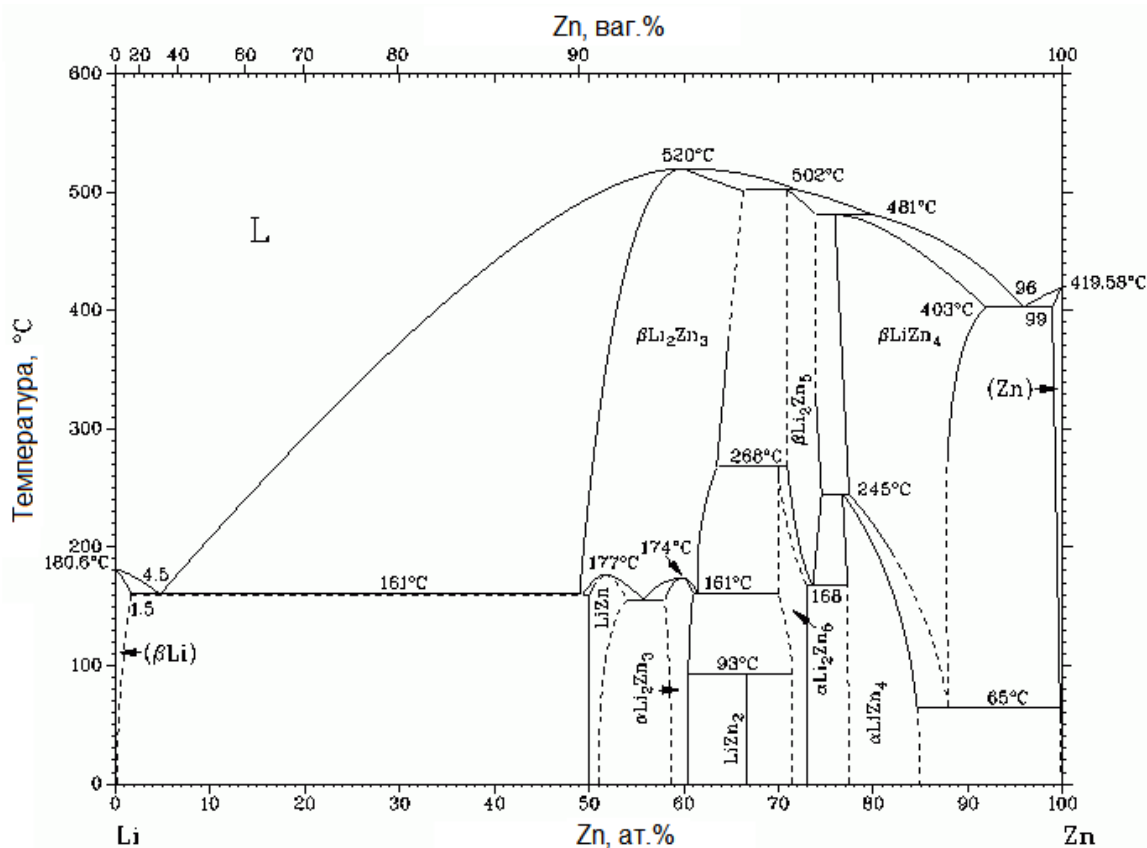


Рис. 5.31. Діаграма стану Li-Sn

Таблиця 5.9. Кристалографічні характеристики сполук системи Li-Zn

Сполук	СП/СТ	П.Г.	Параметри комірки, нм.		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
LiZn	cF16/NaCl	<i>Fd-3m</i>	0.620		
α -Li ₂ Zn ₃	hR21/ α -Li ₂ Zn ₃	<i>R-3m</i>	0.4386		1.8738
β -Li ₂ Zn ₃	hP9/ β -Li ₂ Zn ₃	<i>P-3m1</i>	0.43528		0.8003
LiZn ₂					
α -Li ₂ Zn ₅					
β -Li ₂ Zn ₅					
LiZn ₄	Вектор модуляції $\mathbf{q} \approx 4/7 \mathbf{a}^*$	<i>Стст</i> ($\alpha 00$) $0s0$	0.27680	0.47942	0.43864
LiZn ₁₃	NaZn13	<i>Fm-3c</i>	1.23492		

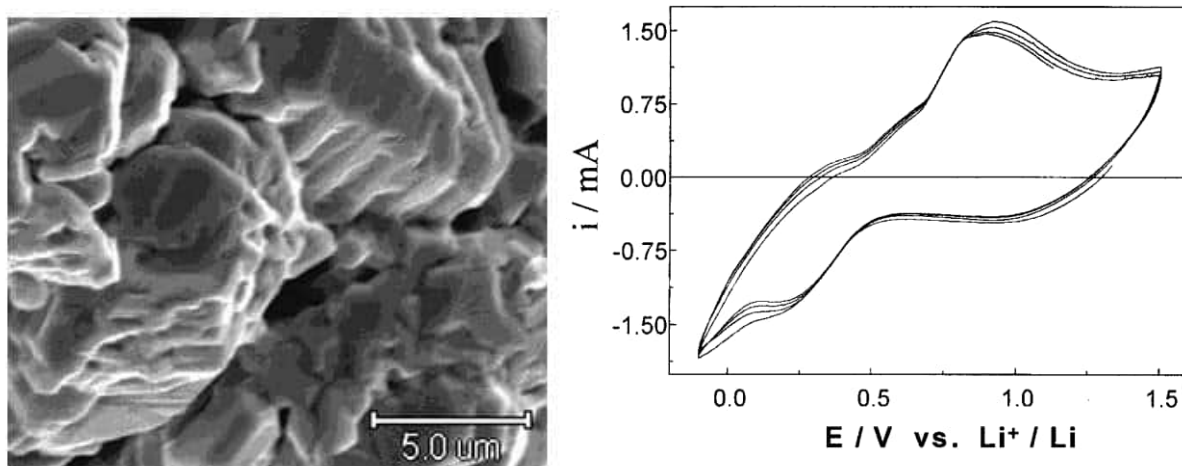


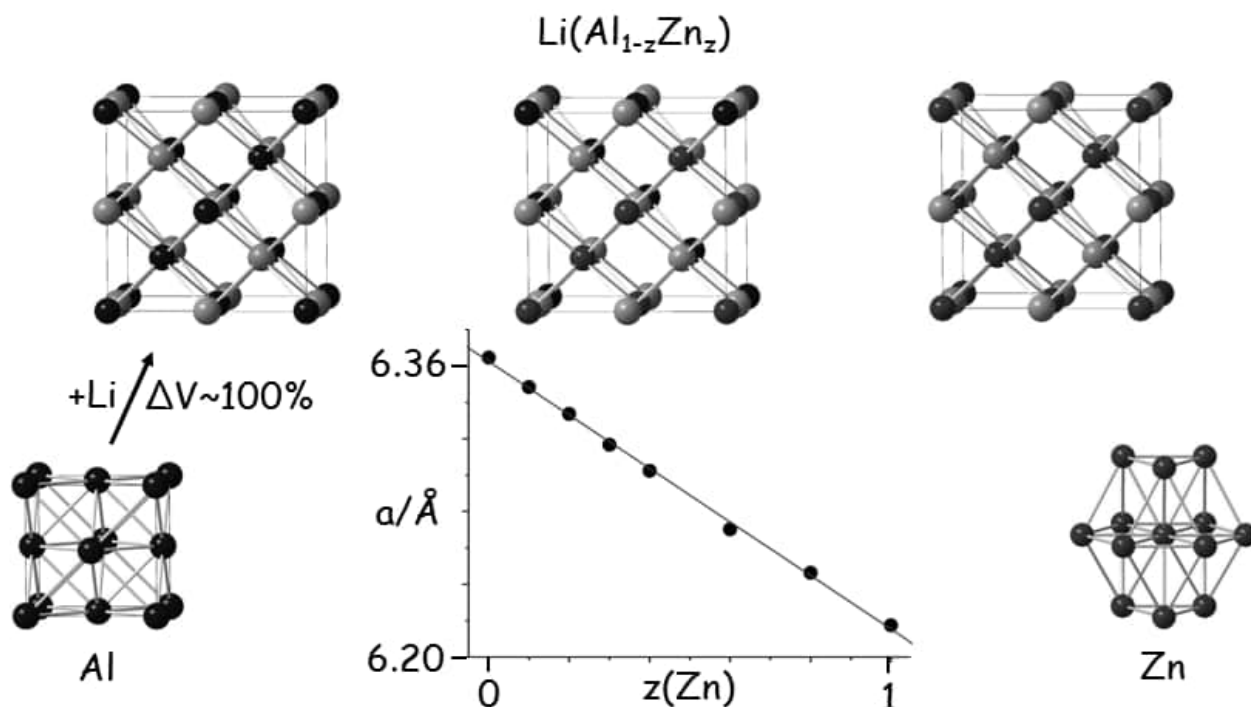
Рис. 5.32. SEM Li-Zn сплаву виготовленого методом KCVD та його вольт-амперометричні дослідження (Zhong Shi, інш. *Electrochemical and Solid-State Letters*, (2000)3 (7) 312-315).

Електрохімічна поведінка Li-Zn сплаву, отриманого KCVD методом показує, що тенденція до формування Li дендритів значно знижується та виміряна дифузія Li в Li-Zn сплаві виготовленим KCVD методом набагато більша, ніж у Li-Zn сплавах отриманих іншими методами. Однак, для поліпшення циклювання таких електродів у літій-іонних батареях потрібні додаткові дослідження.

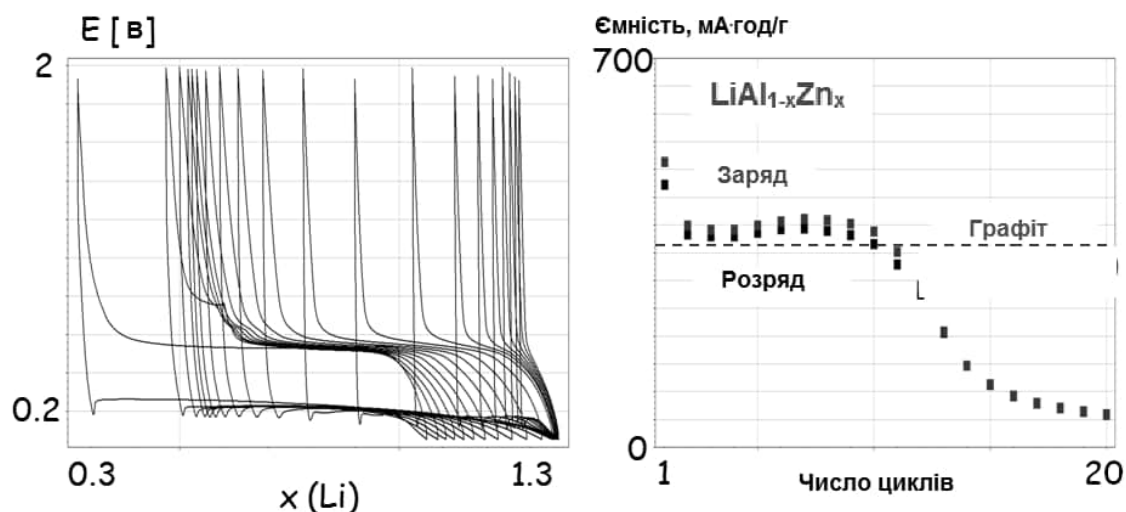
Li-Zn-Al

Циклічна поведінка анодних матеріалів на основі сплавів неперервного твердого розчину $\text{LiAl}_{1-x}\text{Zn}_x$ вивчена та описана I. Chumak, G.Dmytriv, V.Pavlyuk та ін. *J. Mater. Res.*, Vol. 25, No. 8, 2010, 1492-1499.

Заміщення алюмінію цинком (рис. 5.33) є перспективним підходом до виготовлення композитних анодних матеріалів з підвищеною продуктивністю, завдяки позитивному впливу Zn на формування твердої електролітної інтерфази (solid-state interphase, SIE).

Рис. 5.33. Зміна параметрів кристалічної ґратки твердого розчину $\text{LiAl}_{1-x}\text{Zn}_x$

Однак, для електродів $\text{LiAl}_{1-x}\text{Zn}_x$ після 8-10 заряд-розрядних циклів ємність значно зменшується і після 20 циклів вона стабілізується на рівні 30% від початкової (рис. 5.34).

Рис. 5.34. Зміна ємності протягом 20 циклів циклювання електродів $\text{LiAl}_{1-x}\text{Zn}_x$

Дослідження старіння електродів $\text{Li}(\text{Al}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})$ за допомогою ^7Li MAS NMR встановлено, що причиною значної втрати електродами ємності є наростання

шарів твердої електролітної інтерфази (solid electrolyte interface, SEI) на поверхні електродів (рис. 5.35).

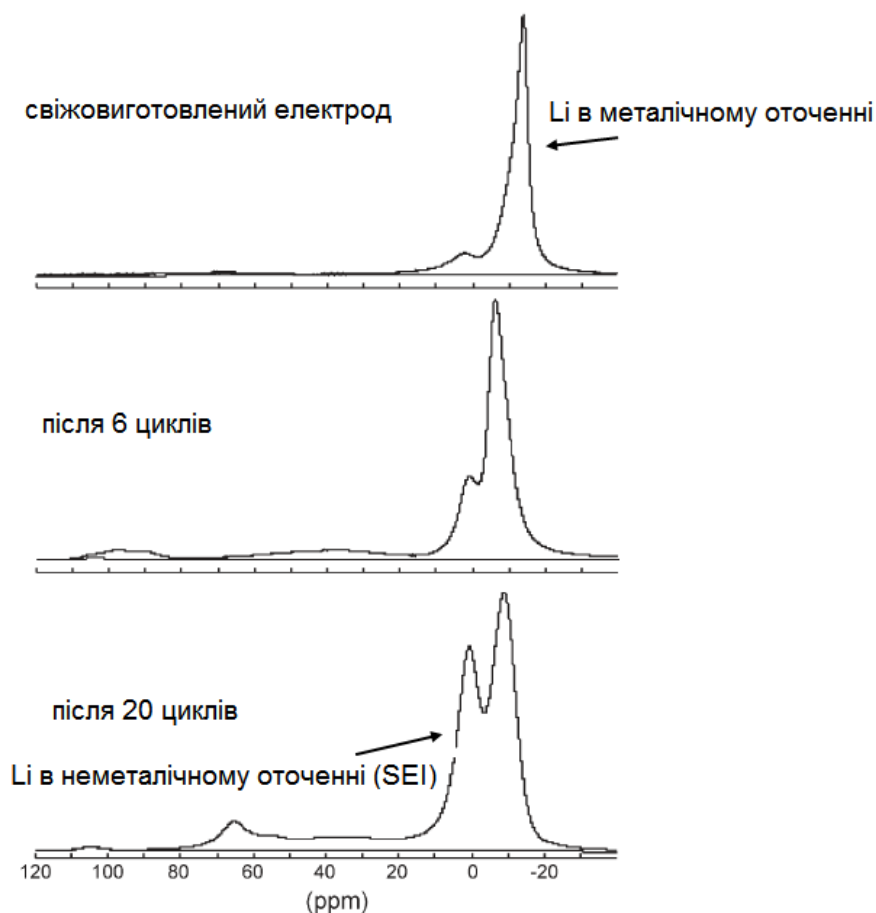
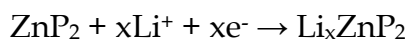


Рис. 5.35. ${}^7\text{Li}$ MAS NMR спектри для електродів $\text{Li}(\text{Al}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})$

Li-Zn-P, Sb

Електрохімічна реакція Li із моноклінною фазою ZnP_2 показує послідовне формування тернарних фаз Li_xZnP_2 аж до $x = 2.67$. Протягом першого циклу:



Перші розряд-зарядні потужності ZnP_2/C електродів складають $1340 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ і $1107 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ відповідно, а початкова кулонівська ефективність було близько 83%.

Крім того, ZnP_2/C нанокмпозитні електроди показують добру цикльованість, понад 100 циклів із високою швидкістю літування та із потужністю близько $350 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$.

Квазі-інтеркаляції Li між ZnSb і LiZnSb схематично показано на рис.5.36.

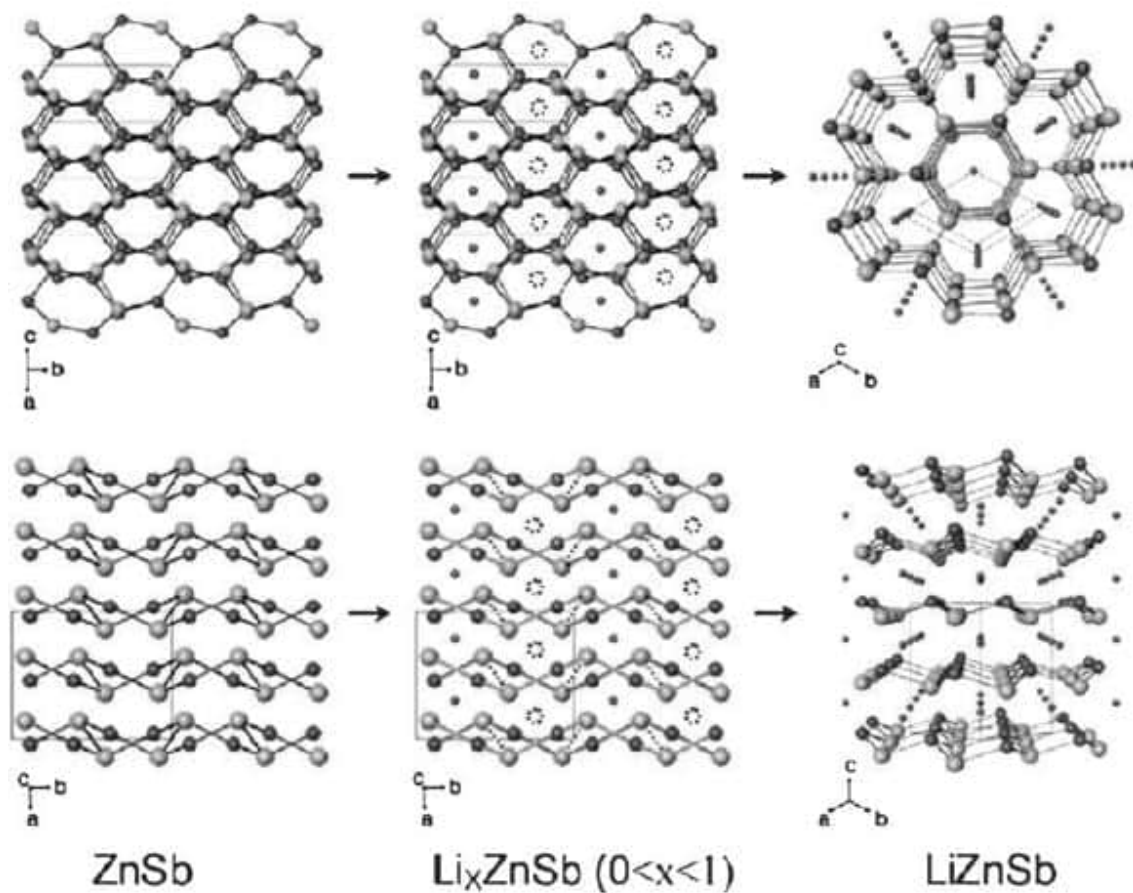


Рис.5.36. Структурні зміни протягом інтеркаляції літію у структуру ZnSb

Літій втілюється у гофровані гексагональні канали, які протягом літування трансформуються в правильної форми шестикутні канали. Ці електроди характеризуються швидким процесом інтеркаляції та стабільною поведінкою (більше 1000 циклів).

5.1.2. Катоди літієвих ХДЄЄ

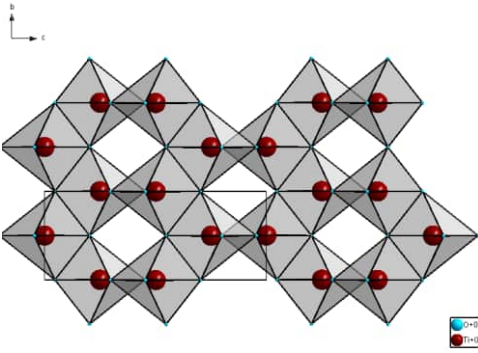
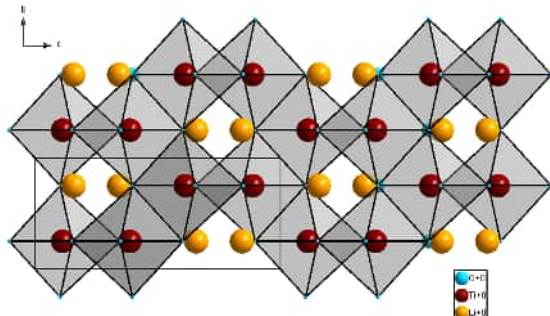
Катодними матеріалами первинних літієвих ХДЄЄ є:

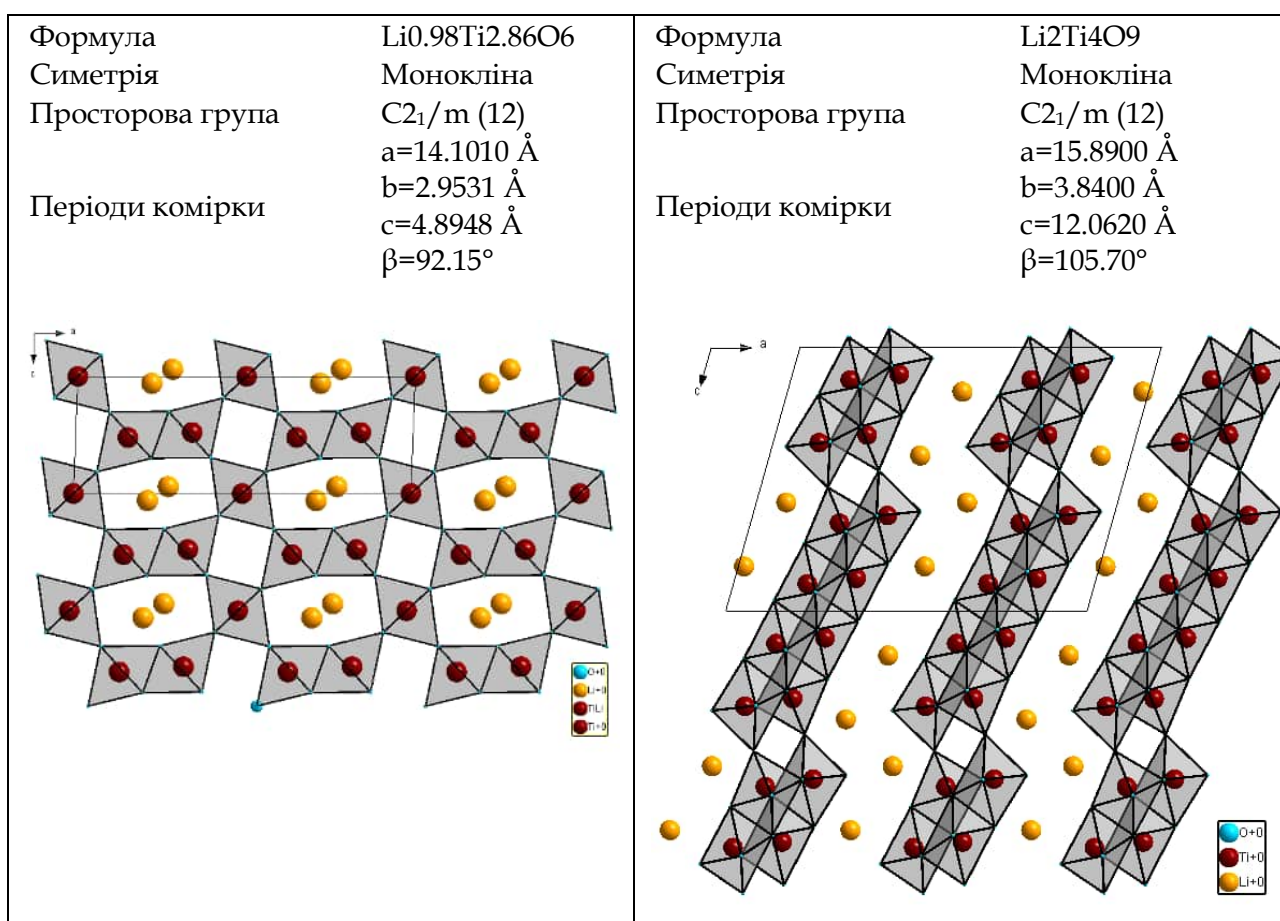
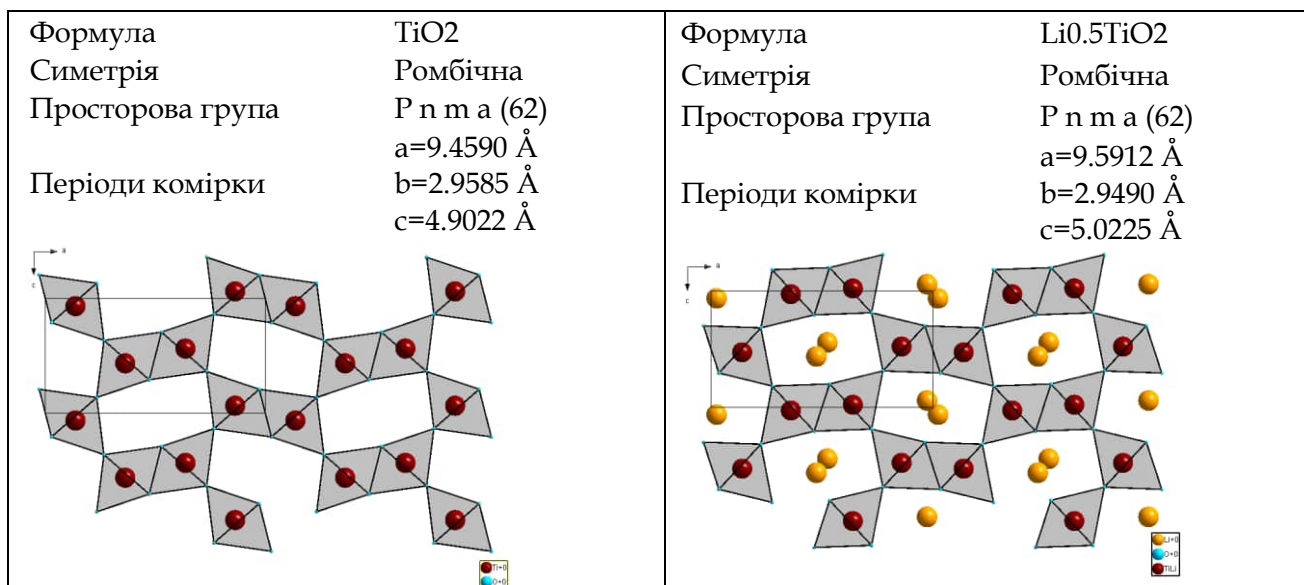
- тверді катодні реагенти – оксиди (CuO , MnO_2 , V_2O_5 , Ag_2O та ін.), сульфідні (FeS , FeS_2 , TiS_2 та ін.), галогеніди (NiF_2);
- рідкі катодні реагенти – тіоніл хлорид SOCl_2 та сульфорил хлорид SO_2Cl_2 ;
- розчинні катодні реагенти – сульфур диоксид SO_2 .

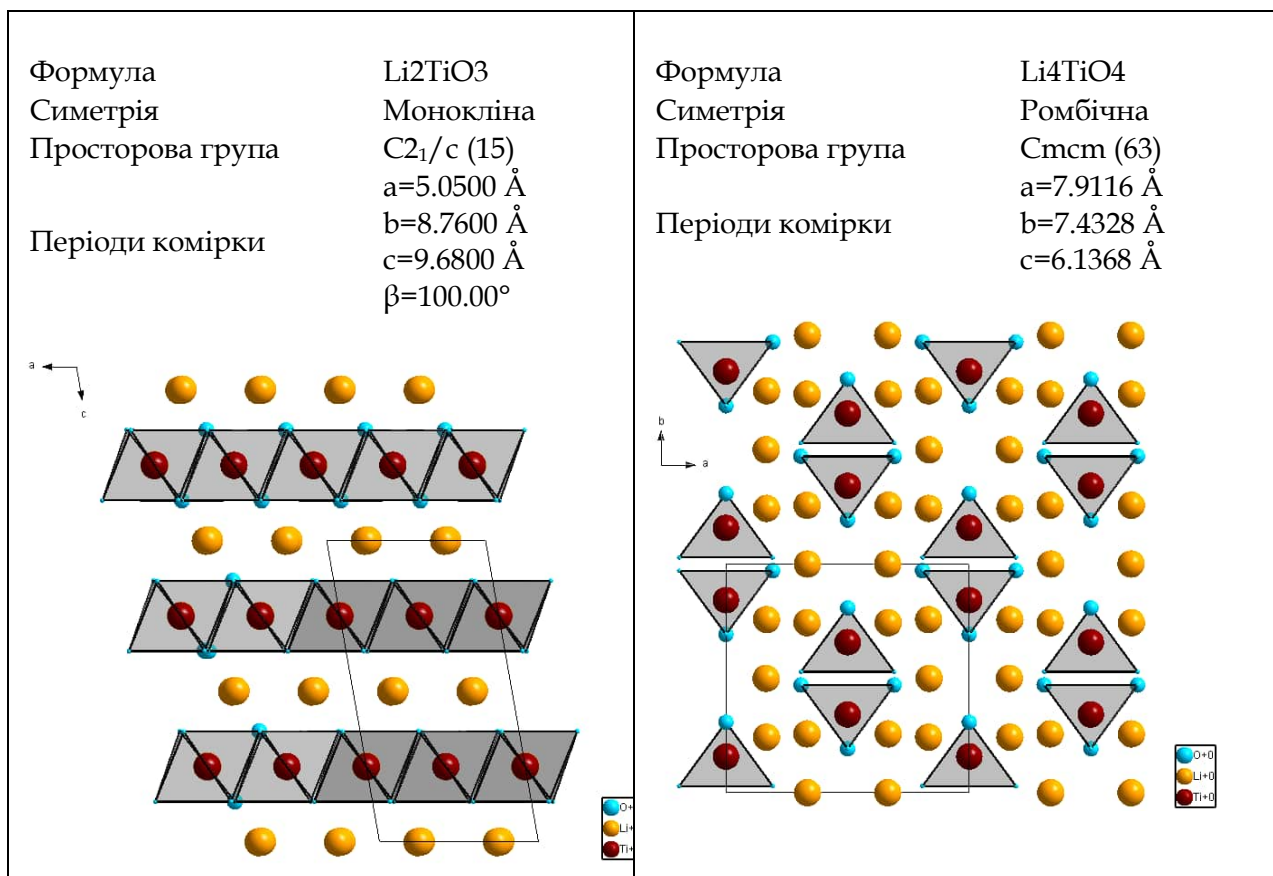
В первинних літієвих батареях та в літієвих акумуляторах застосовуються різноманітні активні матеріали для позитивного електрода такі як оксиди – TiO_2 , MnO_2 , V_2O_5 ; сульфідні – TiS_2 , FeS та FeS_2 ; струмопровідні полімери – поліацетилен, поліаналін та інші. Позитивні електроди літій-іонних акумуляторів створюються винятково з літійвмісних оксидів кобальту або нікелю і та літій-марганцевих шпінелей. У даний час як катодні матеріали також все частіше застосовуються матеріали на основі змішаних оксидів або фосфатів. Нижче приведені структурні характеристики вихідних та літованих оксидів:

Li-Ti-O

Під час літування вихідних бінарних оксидів TiO_2 йони літію втілюються у порожнечі які є між сполученими октаедрами $[\text{TiO}_6]$.

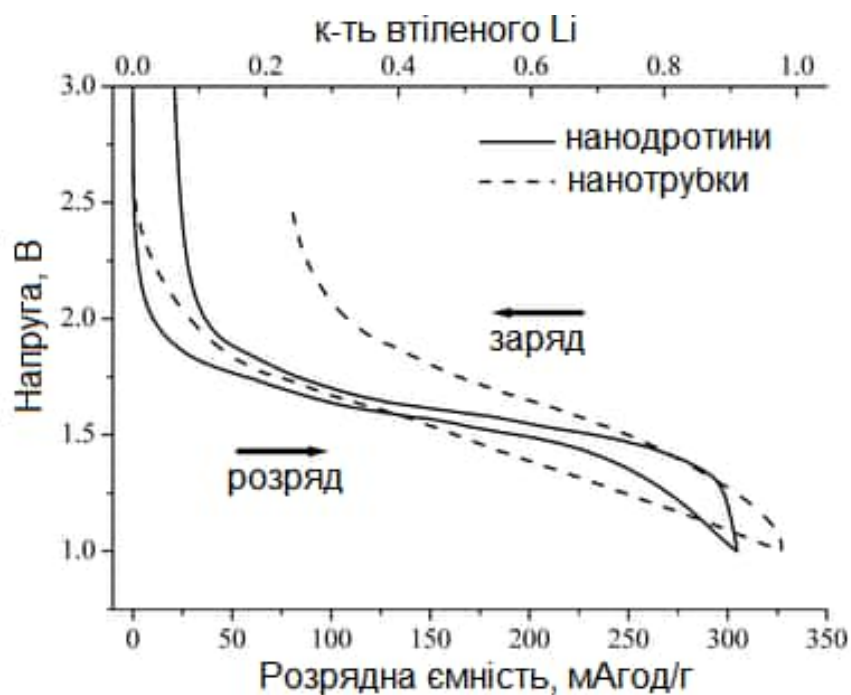
Формула	TiO_2	Формула	$\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$
Симетрія	тетрагональна	Симетрія	Ромбічна
Просторова група	$I 41/a m d (141)$	Просторова група	$I m m a (74)$
Періоди комірки	$a=3.7800 \text{ \AA}$ $c=9.5100 \text{ \AA}$	Періоди комірки	$a=3.8082 \text{ \AA}$ $b=4.0768 \text{ \AA}$ $c=9.0526 \text{ \AA}$
			





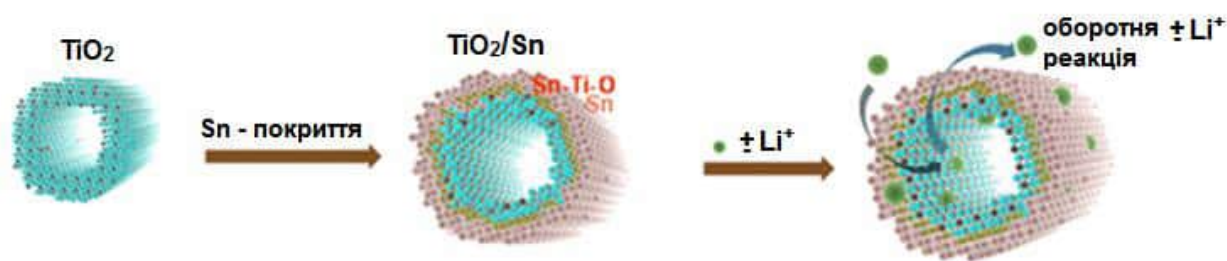
Для літування переважно використовуються ромбічна та тетрагональна модифікації TiO_2 . Для ромбічної модифікації втілення літію супроводжує тільки збільшення об'єму ромбічної елементарної комірки (просторова група $Pnma$), тоді як для тетрагональної модифікації під час літування до складу $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ симетрія понижується до ромбічної (пр. гр. $Imma$).

Очікується, що домінування на ринку літій-іонних батарей буде тривати протягом ще як мінімум десять років, оскільки в даний час немає конкуруючих альтернатив з універсальністю літій-іонних батарей для живлення мобільних і портативних пристроїв. У пошуку джерел із значною енергоємністю великий інтерес є до активних електродних матеріалів, які можна використовувати із мінімальним впливом на навколишнє середовище. Саме за цими міркуваннями цікавими є наноструктуровані електродні матеріали на основі TiO_2 . Максимальна розрядна ємність сягає більше 250 мАгод/г (Рис.):



Заряд-розрядні криві для Li-TiO₂ (G. Armstrong, *Chem. Commun.*, 2005, 2454-2456)

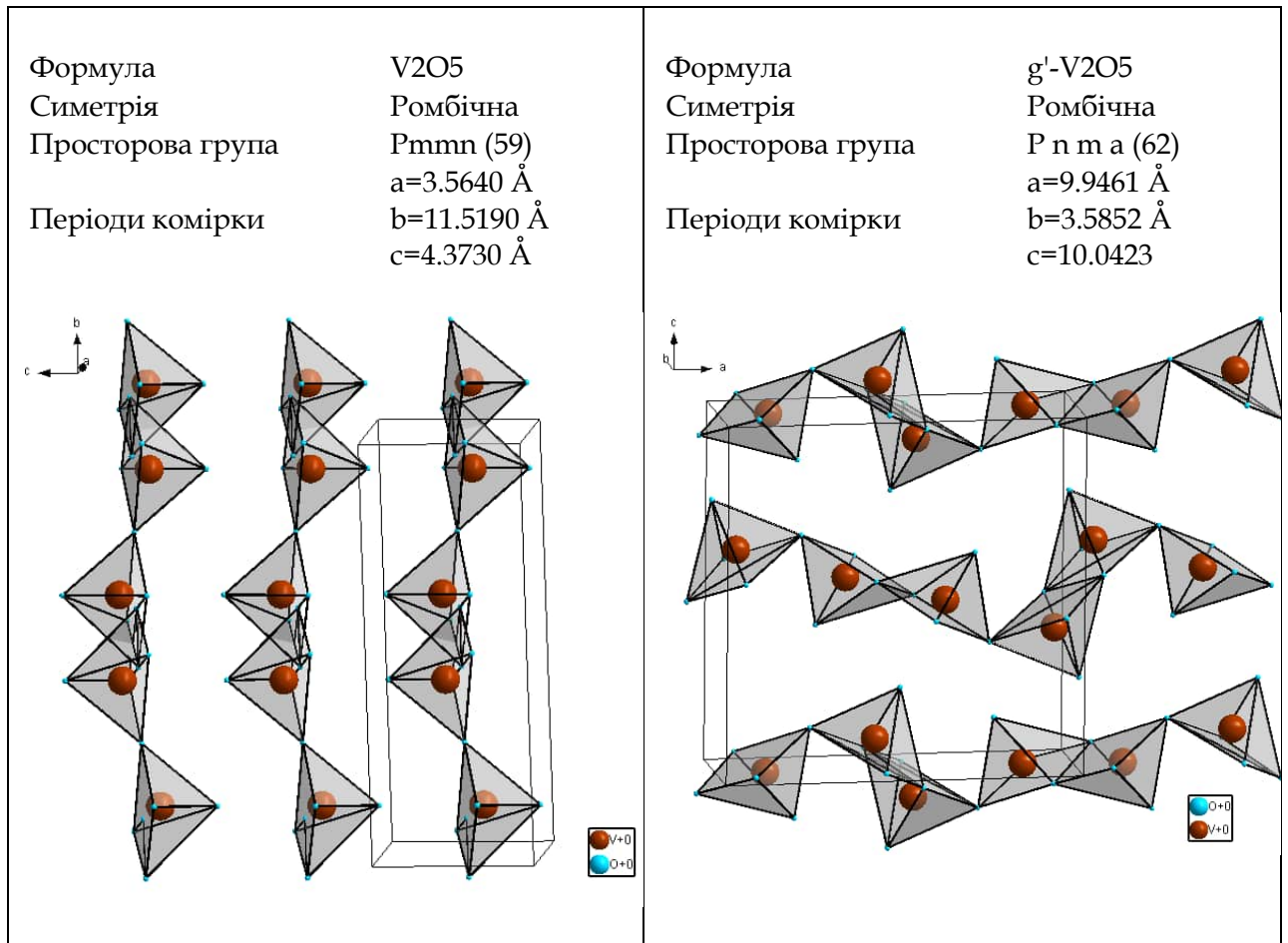
Наноструктуровані електродні матеріали на основі TiO₂-Sn вивчалися як найбільш цікаві кандидати на виготовлення сучасних екологічних матеріалів зберігання енергії. Поверхня нанотрубок TiO₂ може бути структурована Sn, SnO₂, C або B (Рис):

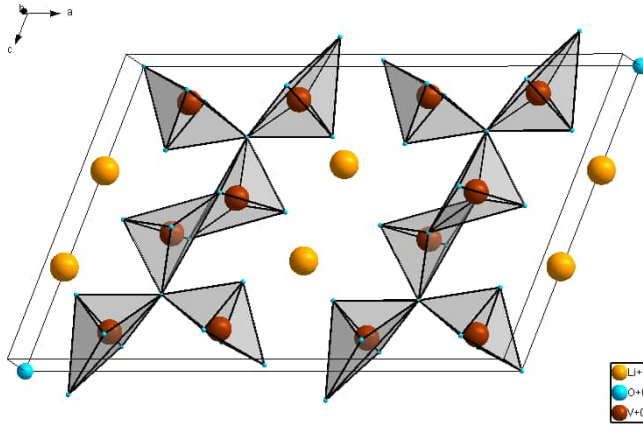
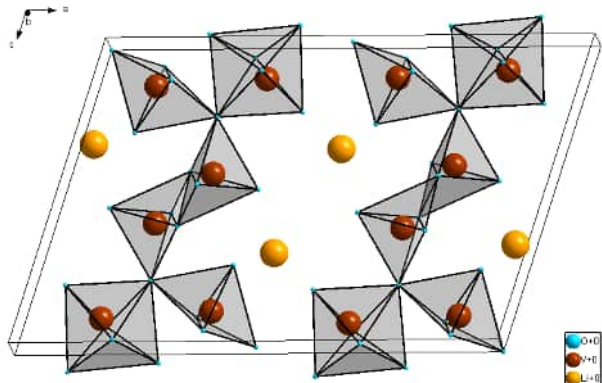
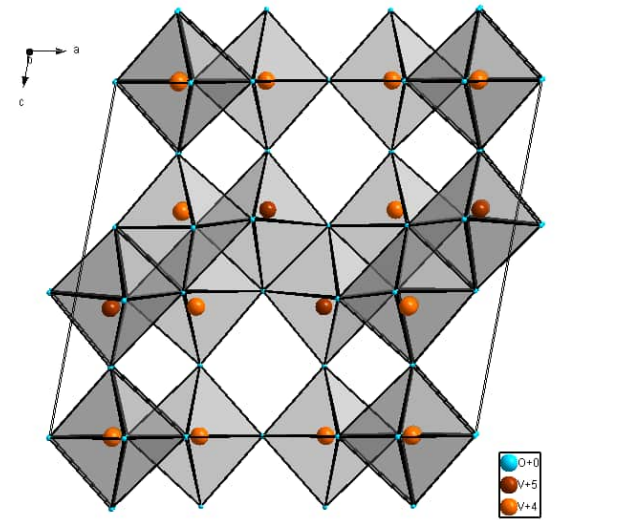
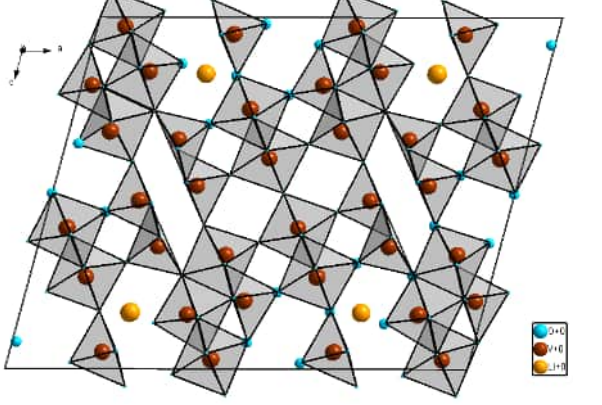


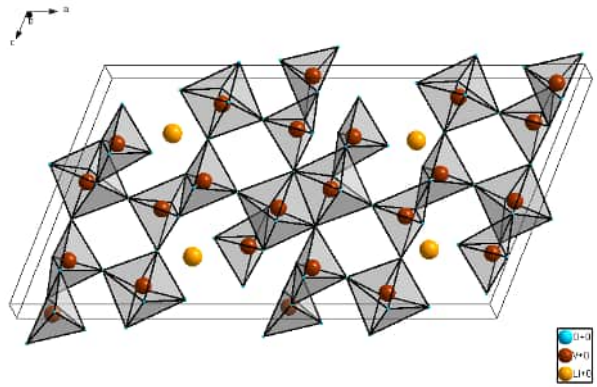
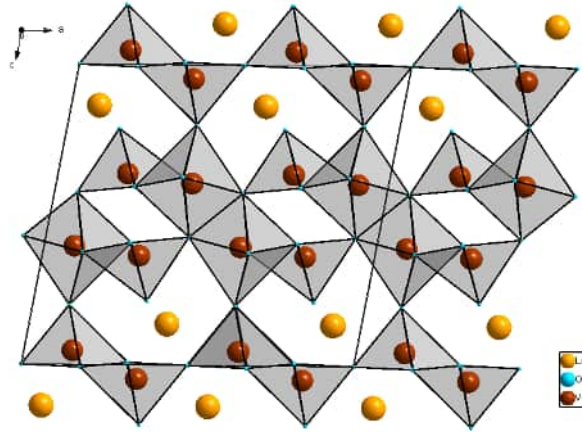
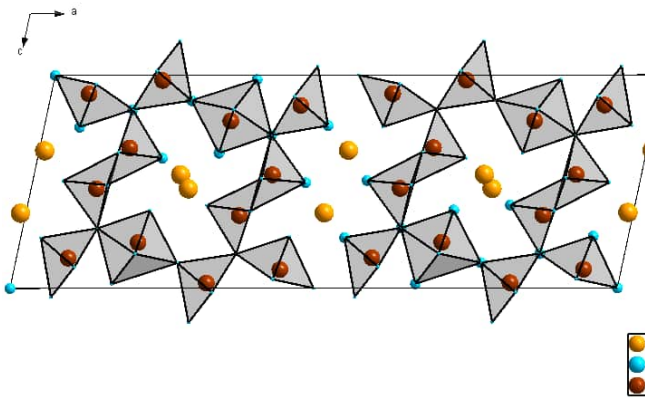
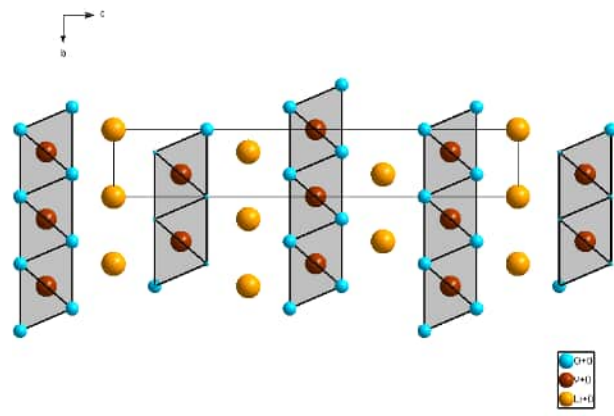
(D.Denag, *Energy Environ. Sci.*, 2009,2, 818-837)

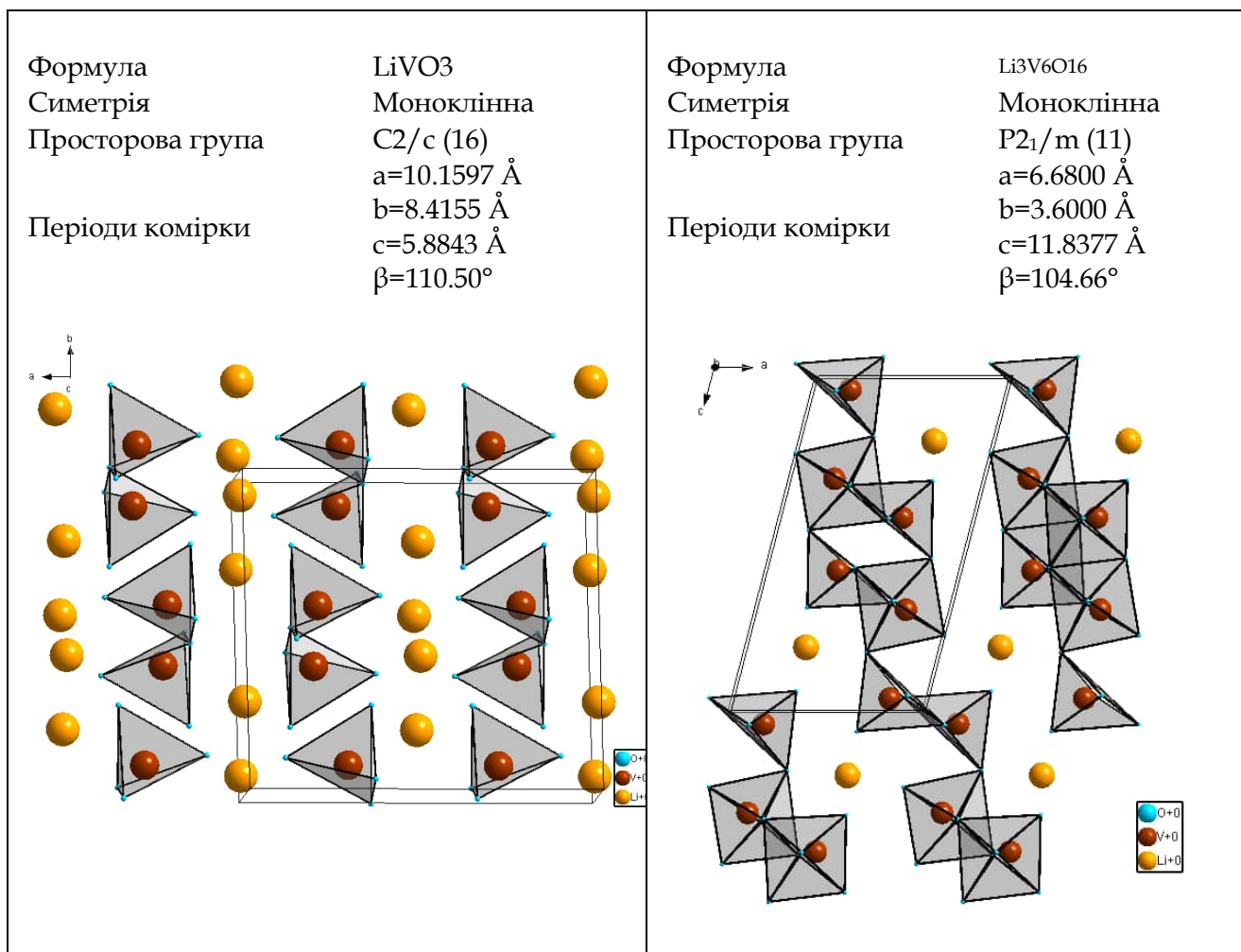
Li-V-O

Із бінарних оксидів ванадію електрохімічне літування найбільш вивчене для V₂O₅ (ромбічна) і V₆O₁₃ (моноклінна). Літовані фази Li_{0.30}V₂O₅ і Li_{0.48}V₂O₅ та Li_{0.67}V₆O₁₃, LiV₆O₁₃ і Li₂V₆O₁₃ є моноклінними (пр.гр. C₂/m).

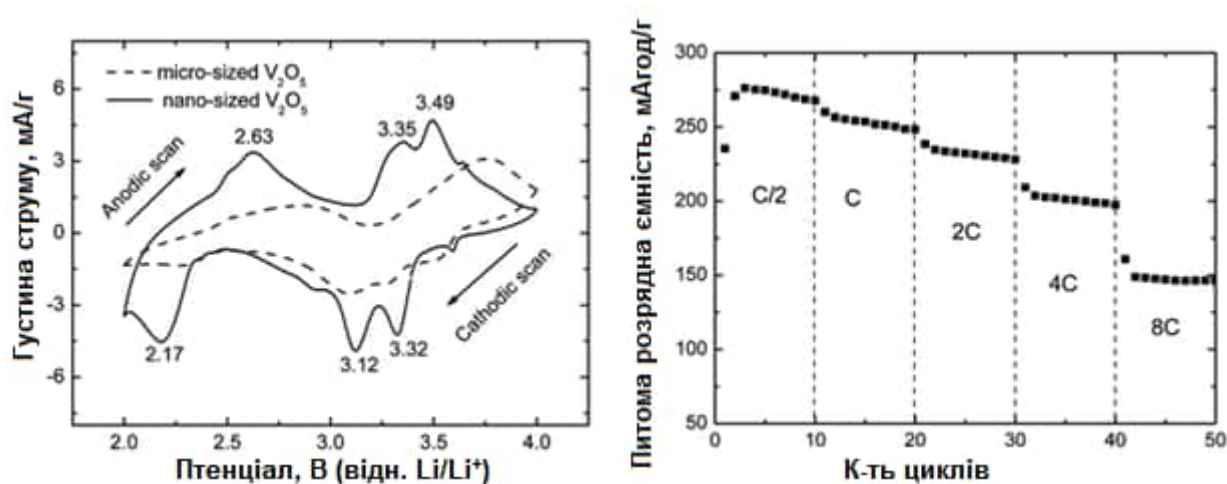


<p>Формула Симетрія Просторова група</p> <p>Періоди комірки</p> <p>Li_{0.30}V₂O₅ Моноклінна C₂₁/m (12) a=15.3800 Å b=3.6000 Å c=10.0300 Å β=110.70°</p> 	<p>Формула Симетрія Просторова група</p> <p>Періоди комірки</p> <p>Li_{0.48}V₂O₅ Моноклінна C₂₁/m (12) a=15.3266 Å b=3.6180 Å c=10.1000 Å β=107.70°</p> 
<p>Формула Симетрія Просторова група</p> <p>Періоди комірки</p> <p>V₆O₁₃ Моноклінна C₂₁/m (12) a=11.9220 Å b=3.6800 Å c=10.1380 Å β=100.87°</p> 	<p>Формула Симетрія Просторова група</p> <p>Періоди комірки</p> <p>Li_{0.67}V₆O₁₃ Моноклінна C₂₁/m (12) a=21.8480 Å b=3.6904 Å c=17.2450 Å β=105.01°</p> 

<p>Формула $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ Симетрія Моноклінна Просторова група C_{2i}/m (12) $a=21.9550 \text{ \AA}$ $b=3.6860 \text{ \AA}$ $c=11.8500 \text{ \AA}$ $\beta=110.66^\circ$</p> <p>Періоди комірки</p> 	<p>Формула $\text{Li}_2\text{V}_6\text{O}_{13}$ Симетрія Моноклінна Просторова група C_{2i}/m (12) $a=11.8570 \text{ \AA}$ $b=3.6600 \text{ \AA}$ $c=10.9090 \text{ \AA}$ $\beta=100.43^\circ$</p> <p>Періоди комірки</p> 
<p>Формула $\text{Li}_{1.5}\text{V}_2\text{O}_{29}$ Симетрія Моноклінна Просторова група C_{2i}/m (12) $a=28.2196 \text{ \AA}$ $b=3.6105 \text{ \AA}$ $c=10.1200 \text{ \AA}$ $\beta=102.09^\circ$</p> <p>Періоди комірки</p> 	<p>Формула LiVO_2 Симетрія Тригональна Просторова група $R-3m$ (166) $a=2.8370 \text{ \AA}$ $c=14.8510 \text{ \AA}$</p> <p>Періоди комірки</p> 



Наноструктурований оксид ванадію (V_2O_5) виготовляють за допомогою легкому термічному розкладі прекурсору ванадію, ванадил оксалату, який отримують шляхом взаємодії V_2O_5 з щавлевою кислотою. Наночастинки V_2O_5 , отримані цим методом володіють набагато кращими, електрохімічними характеристиками ніж комерційний мікро- V_2O_5 . Оптимізовані наностержневі електроди мають розрядну ємність понад 270 мАгод/ г (при розрядному навантаженні $C/2$). Навіть на високій розрядній швидкості 4С (1176 мА/ г) наностержневої електрод все ще має добру розрядну ємність 198 мАгод/г. Ці результати показують, що V_2O_5 наностержені є хорошим катодним матеріалом для високошвидкісних режимів заряду літійового акумулятора (Рис):

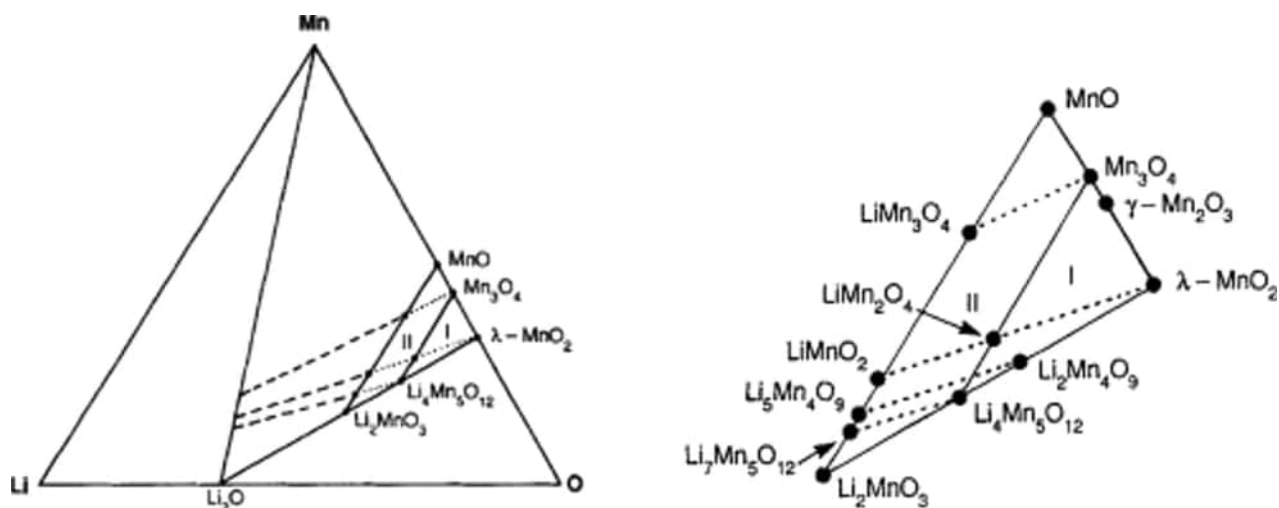


(A.Pan et al. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 9193-9199)

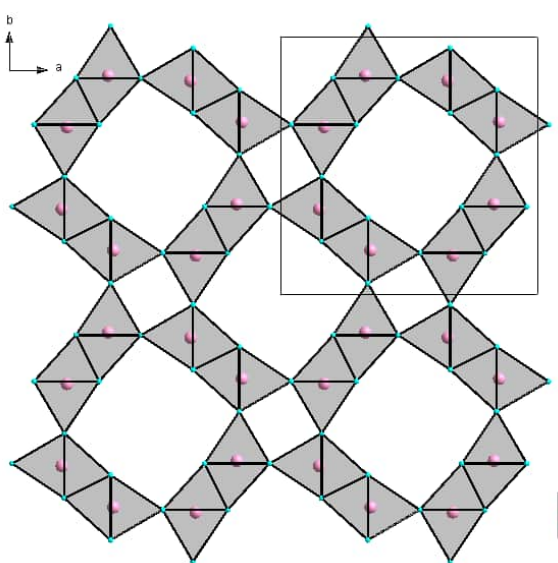
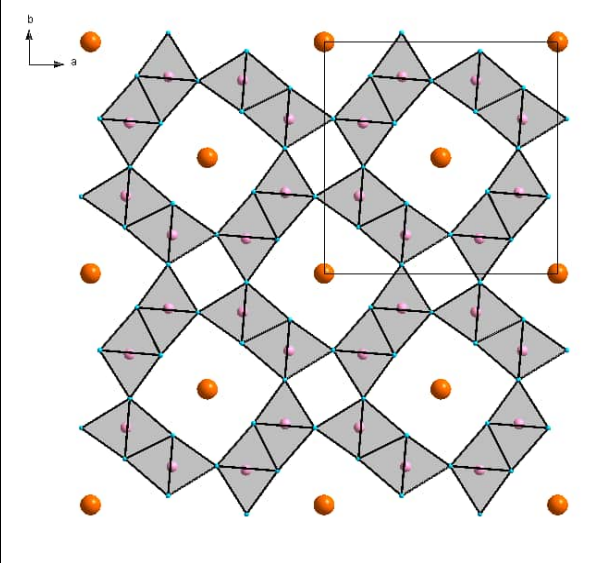
При взаємодії V_6O_{13} із H_2O_2 утворюється оксид V_6O_{14} , який здатний інтеркалювати і зворотно деінтеркалювати 6.4 моля літію. При цьому енергоємність катодного матеріалу може складати ~ 260 мА·год·г $^{-1}$ впродовж 130 циклів розрядження та зарядження.

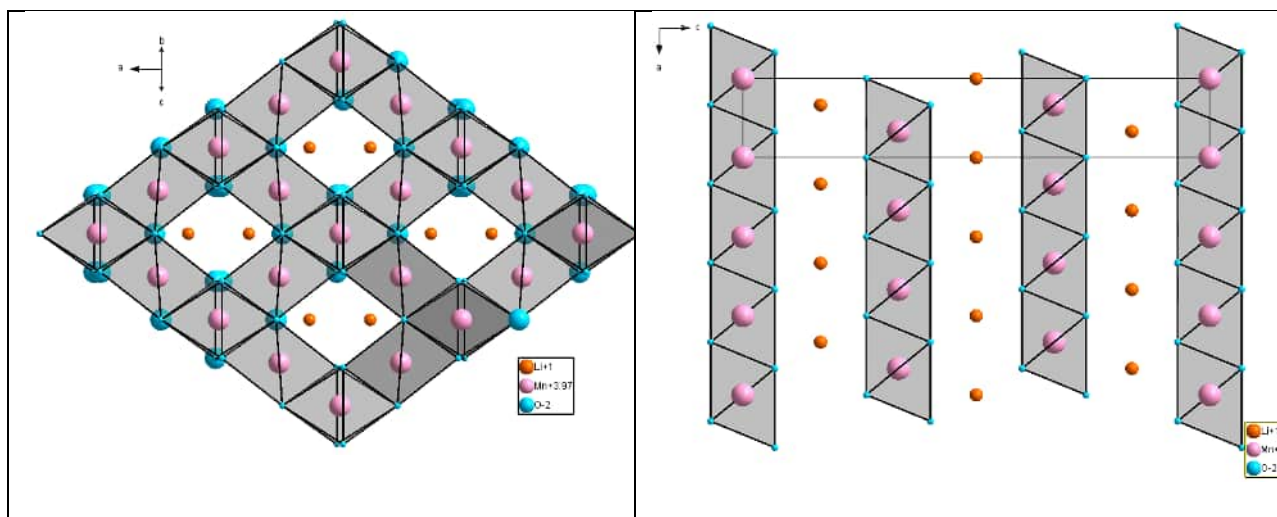
Li-Mn-O

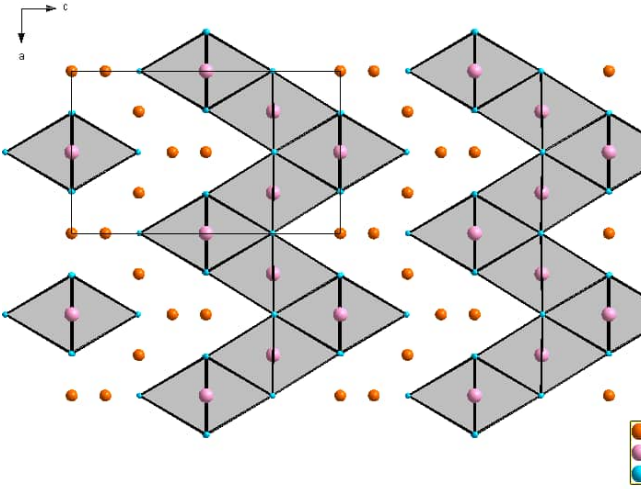
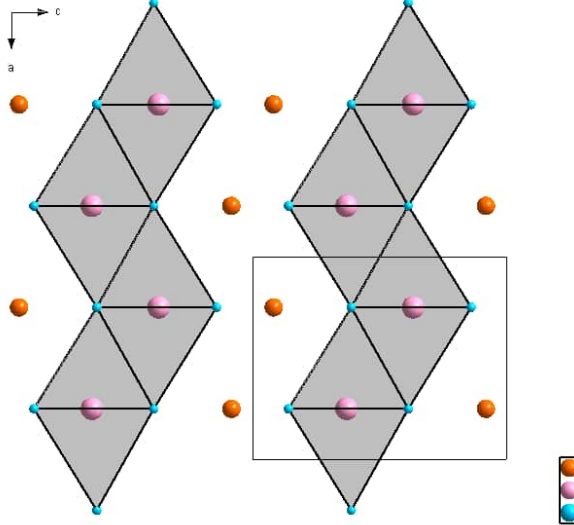
Діаграма стану системи Li-Mn-O (Рис.) була побудована за допомогою термогравіметричного аналізу, твердої кулонометрії електроліту і дифракції рентгенівських променів (J. M. Paulsen, J. R. Dahn, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 3065–3079). Проведені дослідження показують, що між 400 і 880 °С тільки шпінель зі складом $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4+\delta}$ ($\delta \approx 0$) є стійкою. Стехіометрія літію (x) є функцією температури і парціального тиску кисню. Значення x зростає з пониженням температури і збільшенням $p(O_2)$. Шпінель $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4+\delta}$ має нестехіометричний діапазон для літію в межах $0,05 < \Delta x < 0,13$, та для кисню при $\delta < 0,02$. Між 880 і 980 °С існують багато різних тетрагональних шпінелей складу $Li_{1-x}Mn_{2+x}O_4$. Нижче 400 °С стабільні фази мають склад $Li_4Mn_5O_{12}$ і $LiMn_{1.75}O_4$. Згідно даних авторів (P. Singh, et al. *J. Electroch. Society*, 2010, 157) для шпінелей складу $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($x = 0, 0.03, 0.06, 0.12, 0.18, 0.24, 0.33, 0.42, 0.50$) синтезованих за допомогою процесу золь-гель, показано, що однофазна кубічна структура шпінелі стабільна тільки при $x \leq 0.24$. Коли вміст літію збільшується до $x > 0.24$, збільшується відсоток моноклінної фази Li_2MnO_3 до $x = 0.42$.

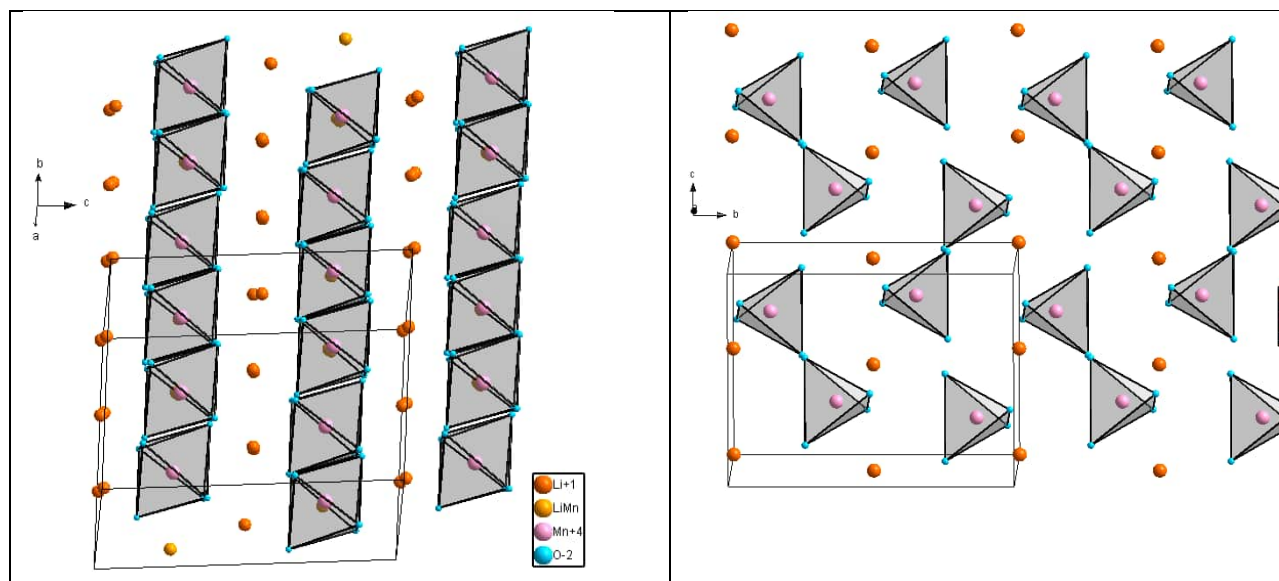


(P. Singh, et al. *J. Electroch. Society*, 2010, vol. 157; Thackeray et al., 1995)

<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p> <p>MnO_2 Тетрагональна $I4/m$ (87) $a=9.815(1) \text{ \AA}$ $c=2.847(1) \text{ \AA}$</p> 	<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p> <p>$\text{Li}_{0.12}\text{MnO}_2$ Тетрагональна $I4/m$ (87) $a=9.993(11) \text{ \AA}$ $c=2.853(3) \text{ \AA}$</p> 
<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p> <p>$\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ Кубічна $Fd-3m$ (227) $a=8.0445 \text{ \AA}$</p>	<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p> <p>$\text{Li}_{0.48}\text{Mn}_{0.89}\text{O}_2$ Тригональна $R-3m$ (166) $a=2.8396(1) \text{ \AA}$ $c=14.486(5) \text{ \AA}$</p>

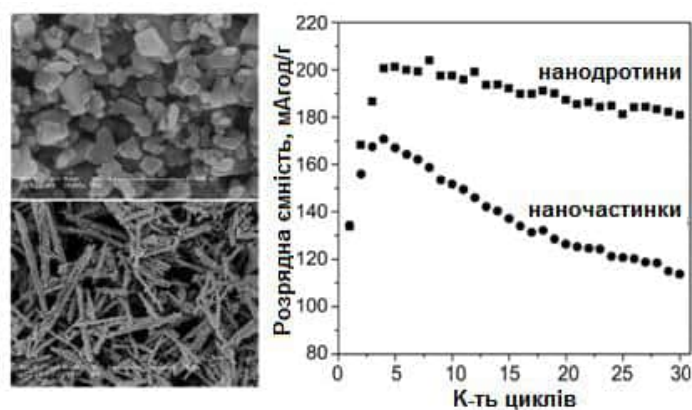


<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p> <p>LiMnO_2 Тетрагональна $I41/amd$ (141) $a=5.6530 \text{ \AA}$ $c=9.3290 \text{ \AA}$</p> 	<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p> <p>LiMnO_2 Ромбічна $R\bar{3}m$ (59) $a=4.5757(4) \text{ \AA}$ $b=2.8058(2) \text{ \AA}$ $c=5.7490(6) \text{ \AA}$</p> 
<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p> <p>Li_2MnO_3 Монокліна $C2_1/c$ (15) $a=4.921(6) \text{ \AA}$ $b=8.526(3) \text{ \AA}$ $c=9.606(5) \text{ \AA}$ $\beta=99.47(5)^\circ$</p>	<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p> <p>LiMnO_4 Ромбічна $Cmcm$ (63) $a=5.5140(1) \text{ \AA}$ $b=8.3975(2) \text{ \AA}$ $c=6.3591(1) \text{ \AA}$</p>

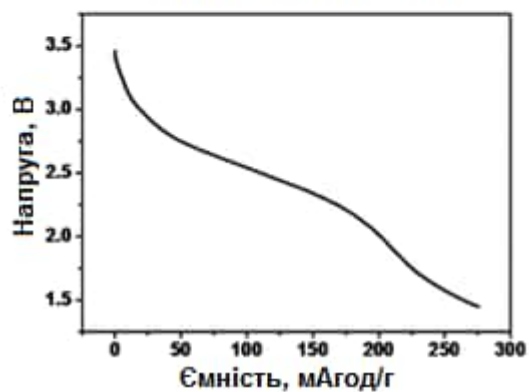
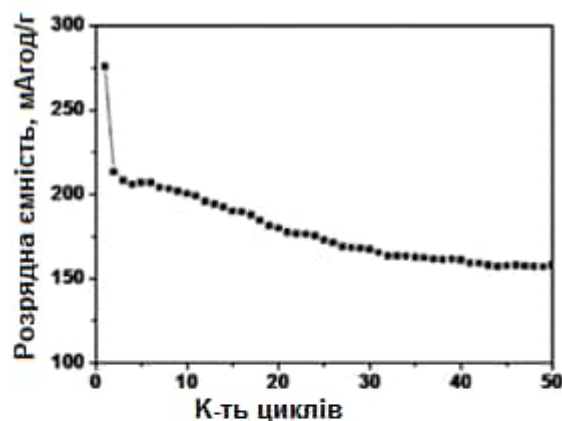
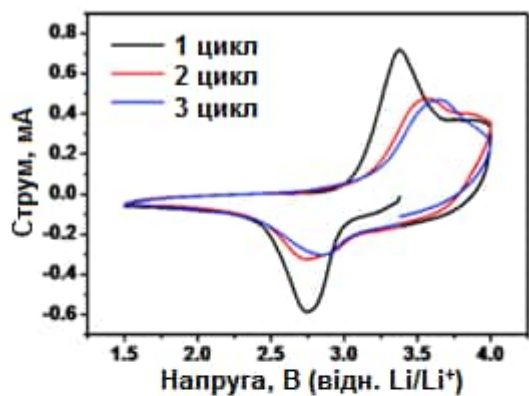


Фаза LiMn_2O_4 ($\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$) з просторовою групою $Fd-3m$ має теоретичну ємність 148 мАгод/г, ромбічна- LiMnO_2 фаза з просторовою групою $Pmnm$ має теоретичну ємність 285 мАгод/г. У разі LiMn_2O_4 досяжна потужність на практиці є у діапазоні 100-120 мАгод/г, тоді як для ромбічної LiMnO_2 ця характеристика сягає 120-190 мАгод/г. Покращення практичної ємності очікується при наноструктуруванні цих матеріалів.

У роботах (X. Xiao et al, *Nano Res*, 2009, 2, 923-930 та X.Duan et al. *Cryst. Eng. Comm*, 2012, 14, 4196-4204) досліджено чотири фази (α - , β - і δ - MnO_2), які були синтезовані з використанням гідротермального синтезу із чітко визначеною морфологією, в тому числі у вигляді наночастинок, наностержней, нанодротин та ін. Розрядна питома ємність для таких матеріалів при початкових циклах складає понад 200 мАгод/г та зменшується до 150 мАгод/г після 50 заряд-розрядних циклів (Рис.):



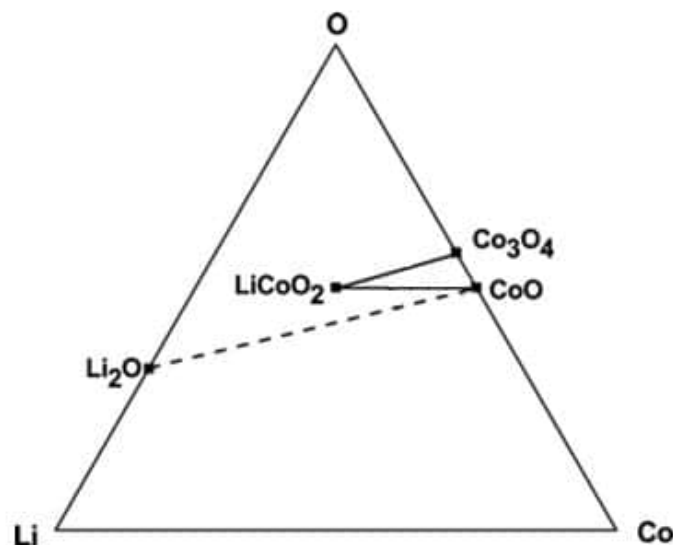
(X. Xiao et al, *Nano Res*, 2009), 2, 923-930)



(X.Duan et al. *Cryst. Eng. Comm*, 2012,14, 4196-4204)

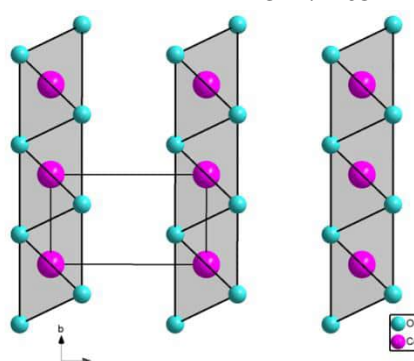
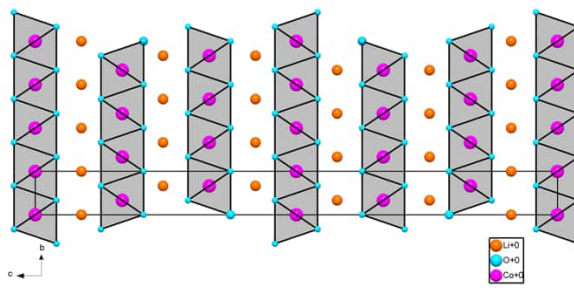
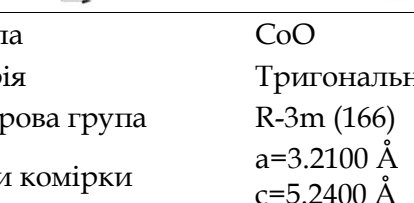
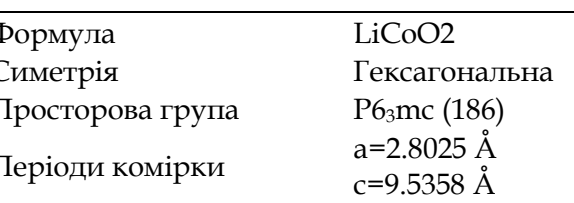
Li-Co-O

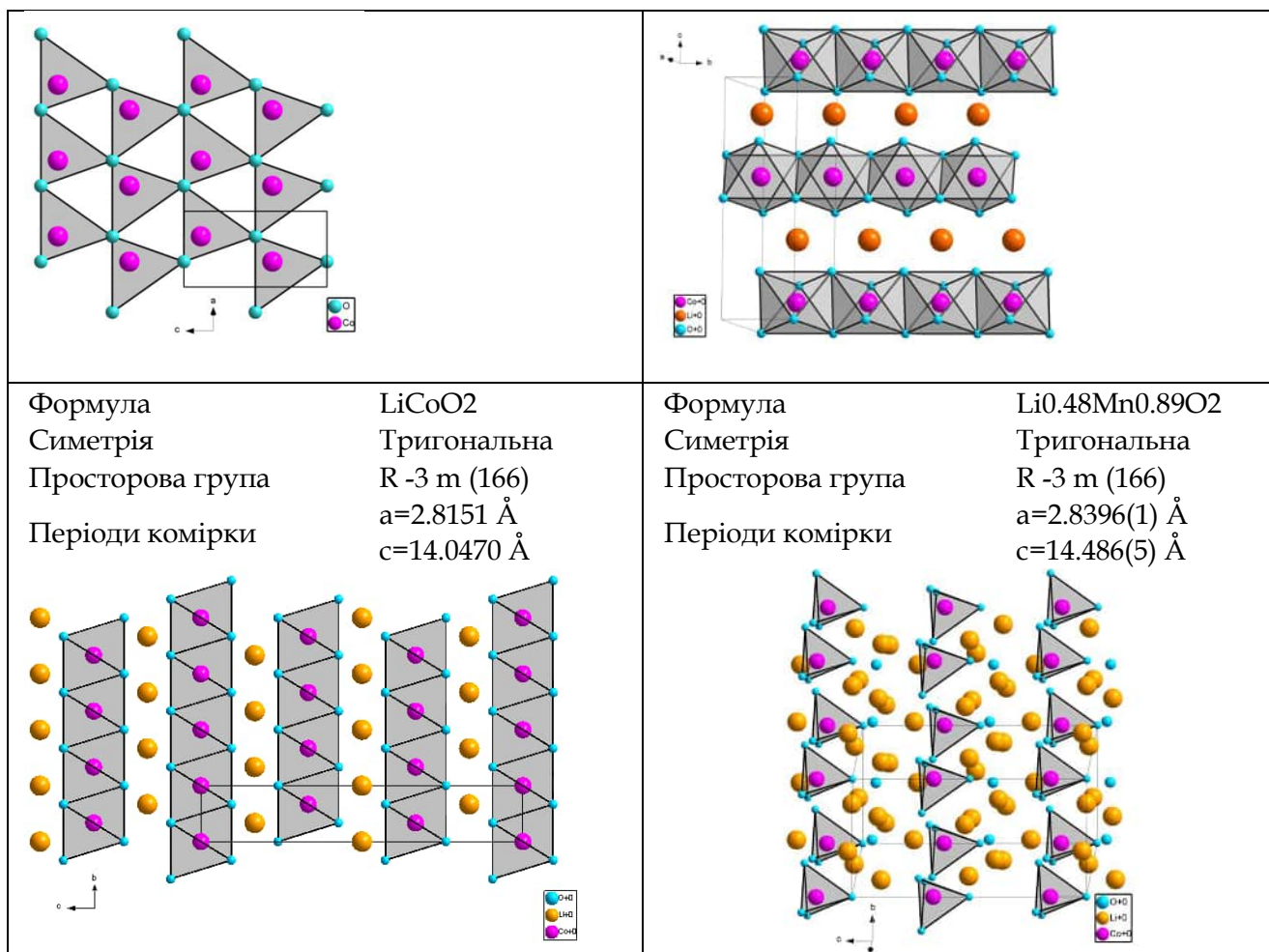
Вивчення даної системи становить інтерес, так як вона містить фазу LiCoO_2 , яка широко використовується в даний час як матеріал позитивного електрода літій-іонних акумуляторів. Він належить до сполук із загальною формулою LiMO_2 ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe}$ і Ni), з шаруватою структурою. Згідно діаграми стану ця фаза є у рівновазі із бінарними оксидами CoO та Co_3O_4 (Рим):



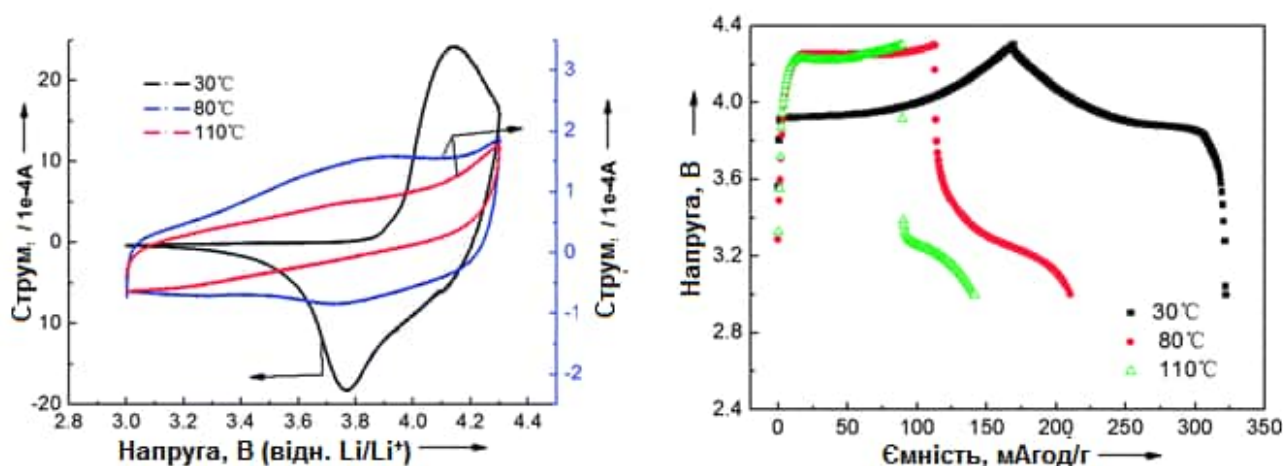
(Y. Wu, et al., *J. Mater. Chem.*, 2009,19, 1443-1448)

Фаза LiCoO_2 структурно споріднена із метастабільною бінарною фазою CoO_2 , яка так само містить октаедри $[\text{CoO}_6]$, а не тетраедри $[\text{CoO}_4]$, які притаманні для CoO .

<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p> 	<p>CoO_2 Тригональна $R\text{-}3m1$ (164) $a=2.8208 \text{ \AA}$ $c=4.2403 \text{ \AA}$</p>	<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p> 	<p>$\text{Li}_{0.62}\text{CoO}_2$ Тригональна $R\text{-}3m$ (166) $a=2.8010 \text{ \AA}$ $c=29.3200 \text{ \AA}$</p>
<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p> 	<p>CoO Тригональна $R\text{-}3m$ (166) $a=3.2100 \text{ \AA}$ $c=5.2400 \text{ \AA}$</p>	<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p> 	<p>LiCoO_2 Гексагональна $P6_3mc$ (186) $a=2.8025 \text{ \AA}$ $c=9.5358 \text{ \AA}$</p>



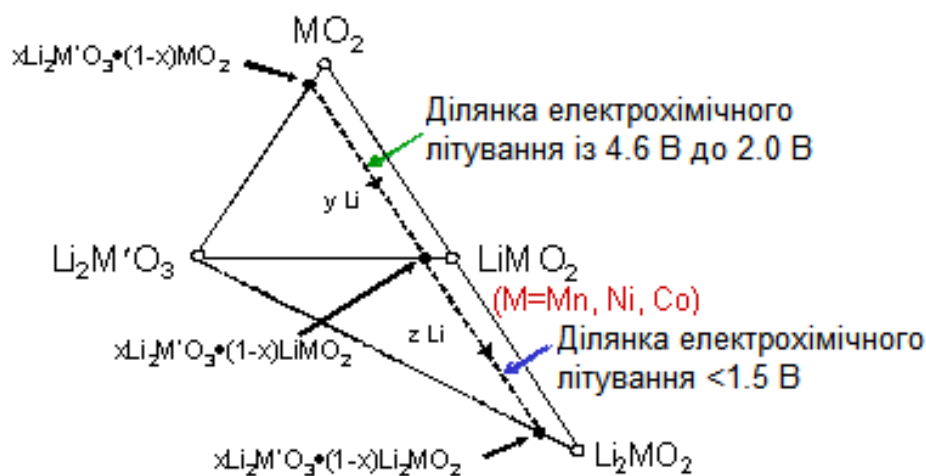
Так кобальт є дорогим і токсичним, то в даний час проводяться дослідження щоб зменшити його вміст заміщенням на нікель, залізо і хром. Для цього досліджуються ряд складів твердих розчинів та розробляються нові методи синтезу фаз. Початкові напруги зазначених твердих розчинів знаходилися в межах 3.3-3.8 В. Кінцеві напруги заряду і розряду становили 4,5-4,8 В і 2,7-3,2 В відповідно. Чим більше частка кобальту в матеріалі, тим вище значення ЕРС, а також кінцева напруга заряду - розряду. Работоздатність таких катодних електродів зберігається навіть в температурах вище 110 °С:



(L.Xia et.al., *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 2845-2848)

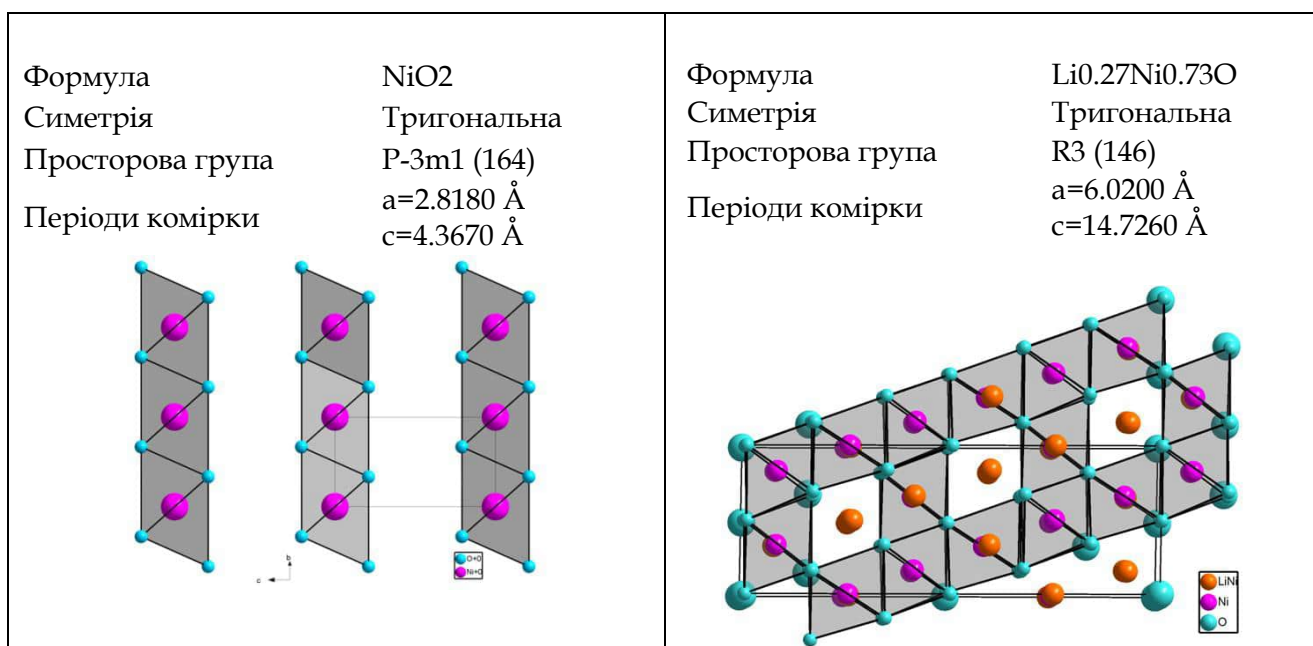
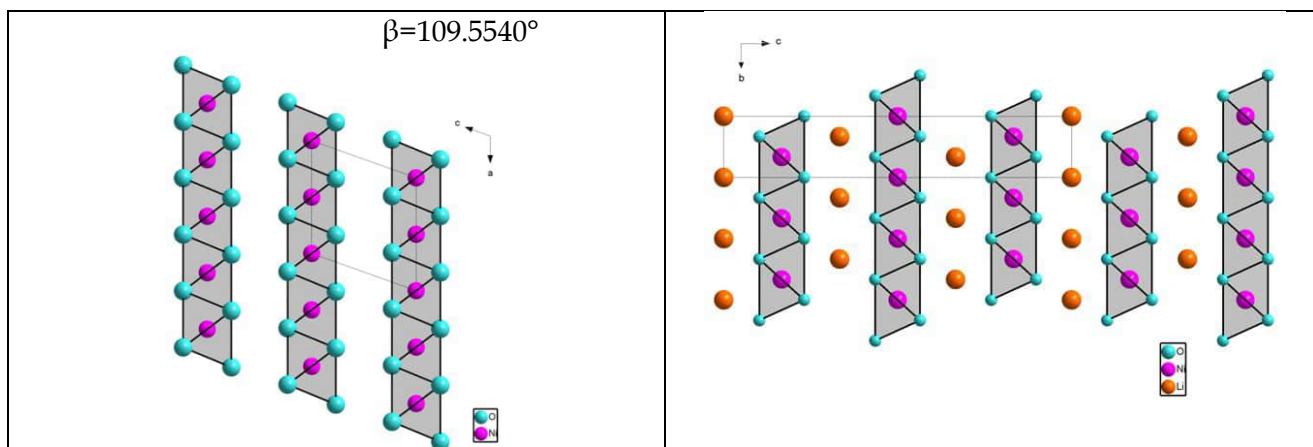
Li-Ni-O

У системі Li-Ni-O, як у системах із Mn і Co, найактивнішою електрохімічною фазою є LiNiO₂, яка може бути одержана в процесі літування бінарних оксидів або інших тернарних фаз як показано на схемі:



Утворення тернарної фази відбувається шляхом втілення іонів літію між шари октаедрів [NiO₆].

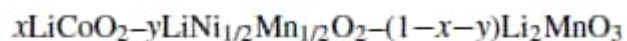
Формула	NiO ₂	Формула	LiNiO ₂
Симетрія	Моноклінна	Симетрія	Тригональна
Просторова група	C2/m (12)	Просторова група	R-3m (166)
Періоди комірки	a=4.8754 Å b=2.8141 Å c=4.8023 Å	Періоди комірки	a=2.880 Å c=14.180 Å



Li-Mn-Co-Ni-O

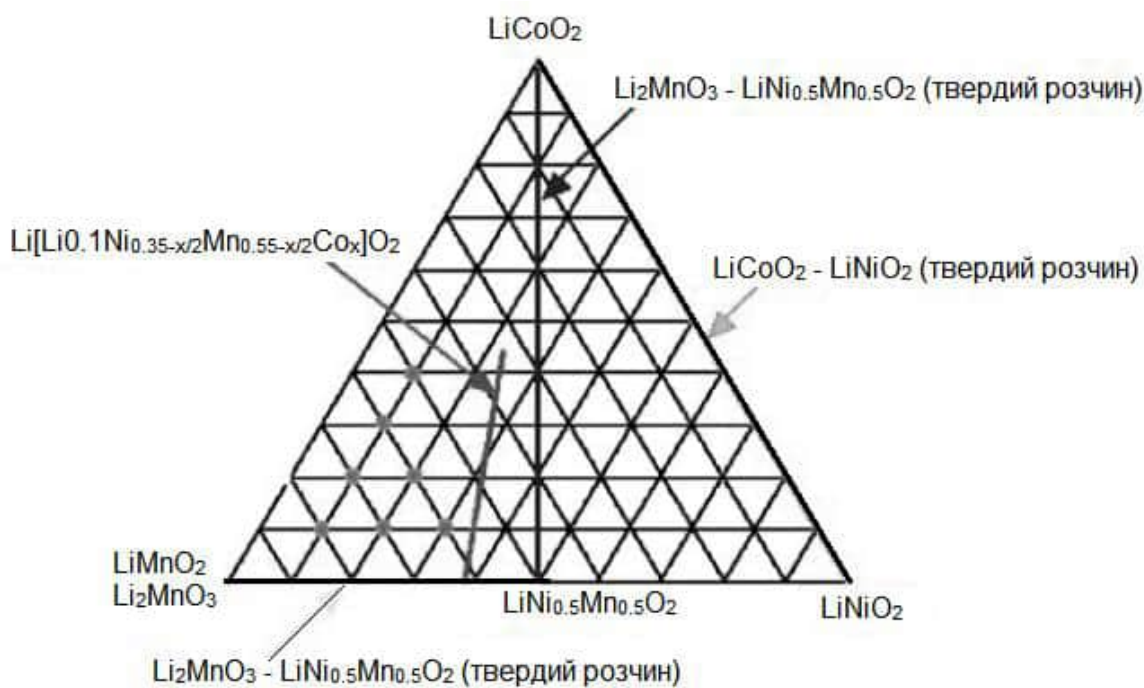
До цих пір багато твердих розчинів які базуються на перехідних металах Ni, Co і Mn були вивчені, наприклад, LiNiO₂ - Li₂MnO₃, LiNiO₂ - Li₂MnO₃ - LiCoO₂, LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ - Li₂MnO₃, Li₂MnO₃ - LiNi_{1-x}Co_xO₂, Li₂MnO₃ - LiCoO₂, LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ - Li₂MnO₃ - LiCoO₂ (Yucheng Sun et al., *Electrochimica Acta* 51, 2006, 5581–5586). Виявлено, що деякі з них є перспективними катодними матеріалами для літій-іонних акумуляторів, зокрема Li₂MnO₃-LiNi_{1-x}Co_xO₂ при $x < 0.4$ і Li[Co_x(Ni_{0.5}Mn_{0.5})_y(Li_{1/3}Mn_{2/3})_{1-x-y}]O₂ при $x \geq 0.1$, $y \geq 0.20$.

Параметри комірки для твердого розчину

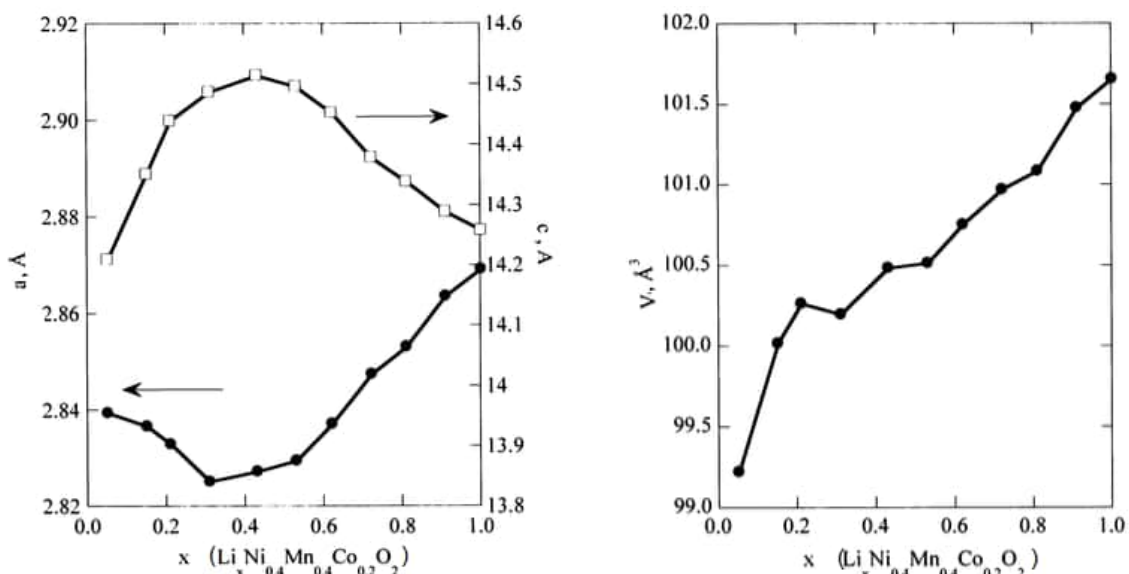


Склад твердого розчину	Параметри комірки		
	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{Li}_{1.70}\text{Co}_{0.09}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.81}\text{O}_2$ $x=0.09$, $y=0.2$	2.847	14.240	99.98
$\text{Li}_{1.44}\text{Co}_{0.36}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ $x=0.36$, $y=0.2$	2.837	14.179	98.8
$\text{Li}_{1.3}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ $x=0.1$, $y=0.6$	2.858	14.27	100.96

Триангуляцію квазітернарної системи, LiNiO_2 - LiMnO_2 (Li_2MnO_3) - LiCoO_2 та області існування твердих розчинів показані на Рис.:

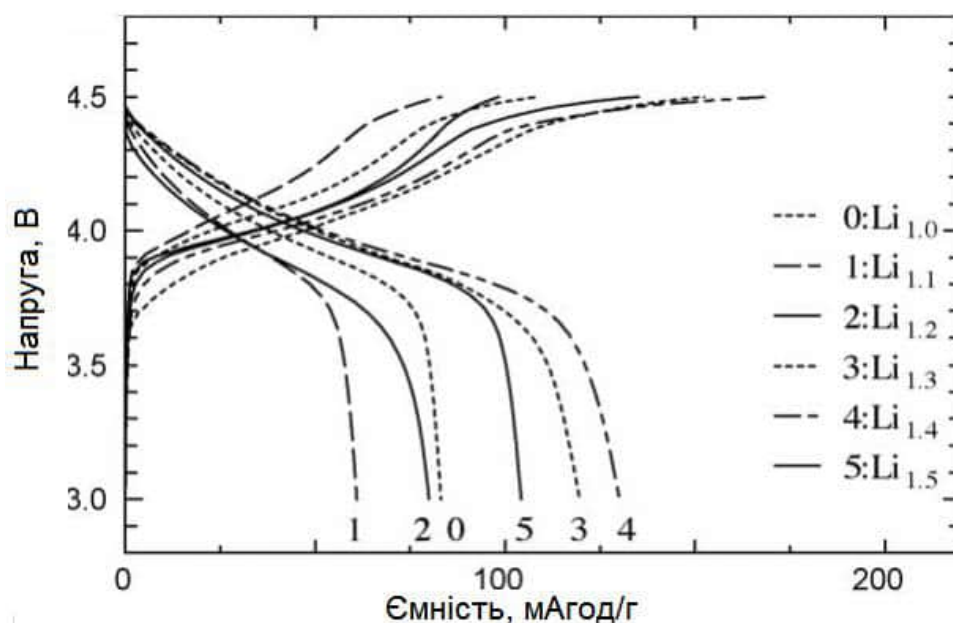


(Yucheng Sun et al., *Electrochimica Acta*, 51, 2006, 5581–5586)



Зміна періодів решітки та об'єму твердого розчину для твердого розчину $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$.

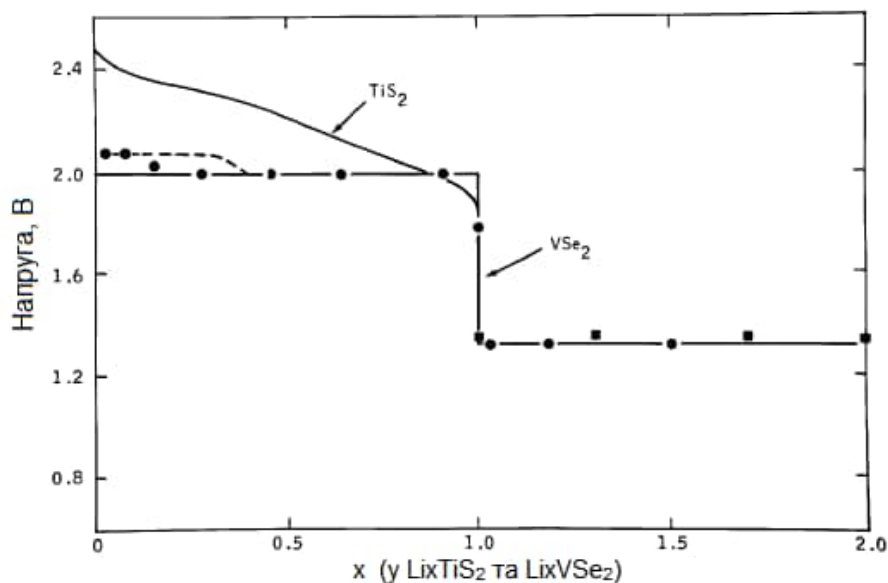
Дослідження заряд-розрядних характеристик у інтервалі напруг 3.0–4.5 В катодів $\text{Li}_x-0.36\text{CoO}_2-0.2\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2-0.44\text{MnO}_3$ із різним вмістом літію показує, що при $x = 1.0$ та 1.1, розрядна ємність складає 82 та 62 мАгод/г відповідно. Але при збільшенні вмісту літію ємність значно зростає з 62 мАгод/г для $x = 1.1$ до 158 мАгод/г для $x = 1.4$ (Рис.):



Заряд-розрядні криві першого циклі для $\text{Li}_x-0.36\text{CoO}_2-0.2\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2-0.44\text{MnO}_3$ із різним вмістом літію.

Інтеркальовані сульфіді та селеніди Li-TS_2 LiTSe_2 ($T = \text{Ti, Ta, W, V, Fe}$)

У 1970 році дослідники з Stanford (Gamble, F. R.; Osiecki, J. H.; Cais, M.; Pishardy, R.; Disalvo, F.J.; Geballe, T. H. *Science* **1971**, 174, 493.) виявили, що ряд шаруватих дихалькогенідів, зокрема, дисульфід титану (TiS_2), диселенід ванадію (VSe_2) та інших можуть бути інтеркальовані іонами літію (Рис):



Ступінь інтеркаляції атомів літію (x) в матеріал катоду визначають за рівнянням:

$$x = (nF)^{-1} \frac{MI t}{m},$$

де

n – кількість електронів, що задіяна в окисно-відновних реакціях за участю одного атому літію;

F – стала Фарадея (96484,56 Кл/моль);

M – молярна маса матеріалу катоду;

m – маса катодного матеріалу;

I – струм;

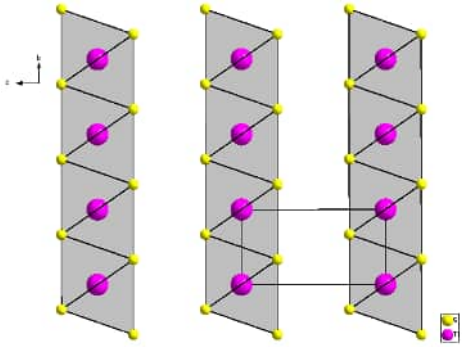
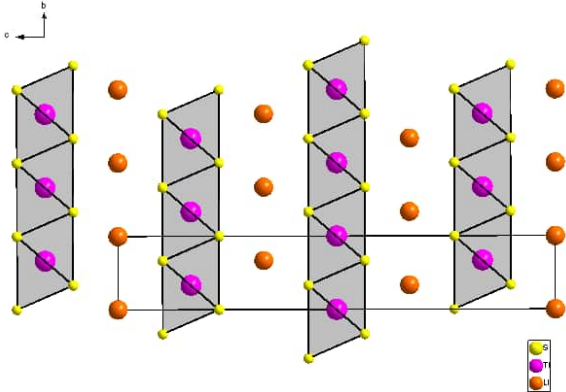
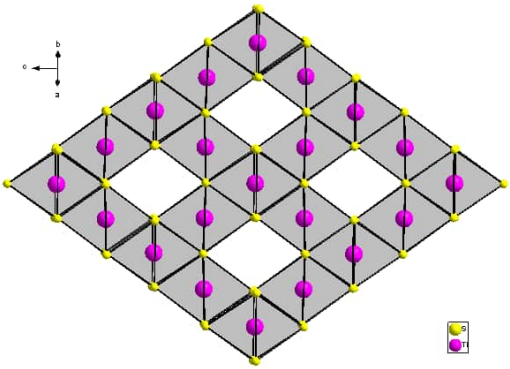
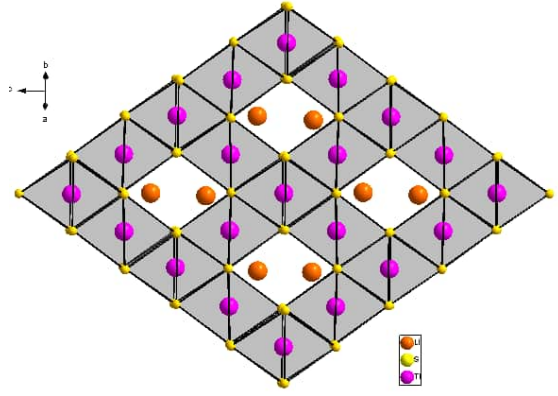
t – час розрядження джерела.

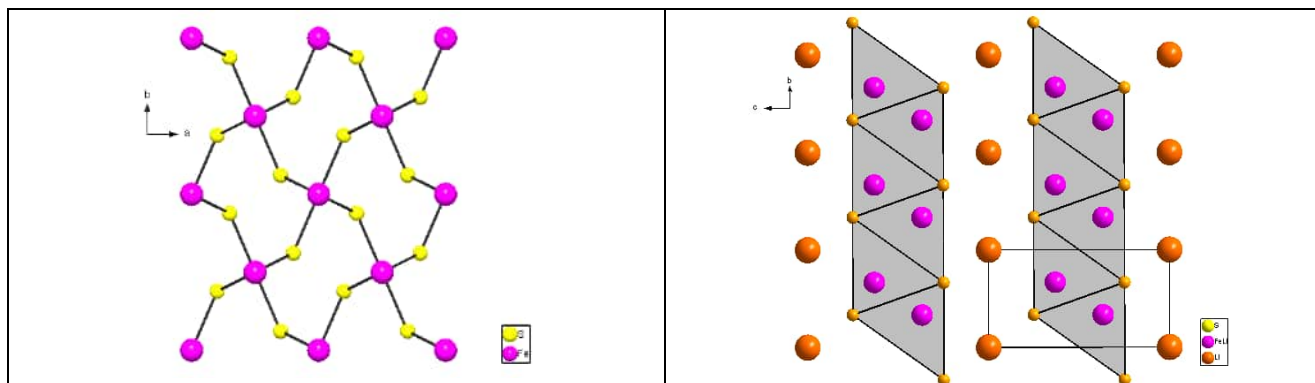
Параметр x фактично вказує на кількість хімічних еквівалентів літію, інтеркальованих в одному молі матеріалу катоду. Формула для розрахунку електричної ємності інтеркальованого катодного матеріалу

$$C = nF \frac{x}{M}$$

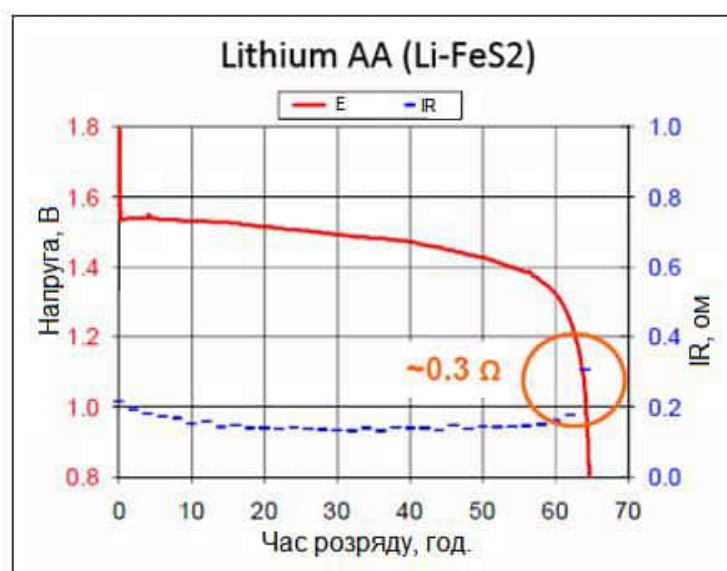
Коефіцієнт дифузії літію, $D(\text{Li}^+)$, для TiS_2 при $x = 0.32$ складає $4.1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$

Структурні характеристики деяких вихідних та інтеркалюваних сульфідів наведені в Таблиці:

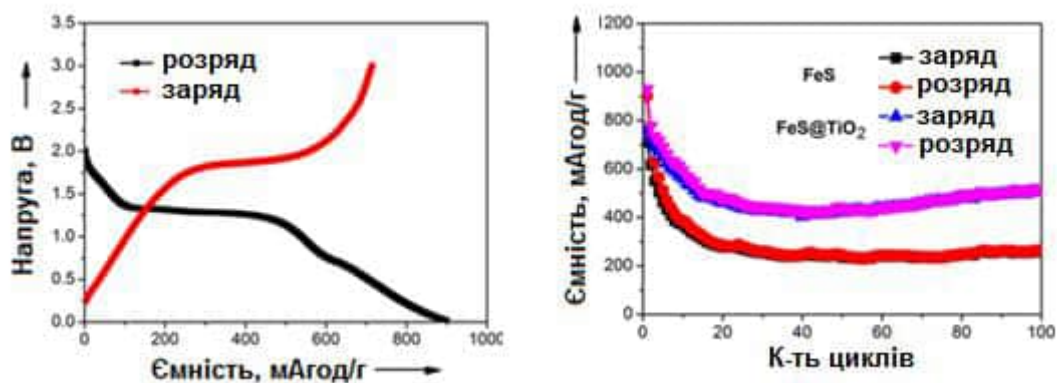
<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p>	<p>TiS₂ Тригональна R-3m1 (164) a=3.4073 Å c=5.6953 Å</p> 	<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p>	<p>LiTiS₂ Тригональна R-3m (166) a=3.500 Å c=18.090 Å</p> 
<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p>	<p>TiS₂ Кубічна F d -3 m (227) a=9.850 Å</p> 	<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p>	<p>Li_{0.5}TiS₂ Кубічна F d -3 m (227) a=10.120 Å</p> 
<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p>	<p>FeS₂ Ромбічна P n n 2 (34) a=4.4431 Å b=5.4245 Å c=3.3871 Å</p>	<p>Формула Симетрія Просторова група Періоди комірки</p>	<p>Li₂FeS₂ Тригональна P -3 m 1 (164) a=3.9020 Å c=6.2940 Å</p>



Інтеркальовані Li-FeS₂ електроди мають нижчу, у порівнянні із оксидними та іншими сульфідними матеріалами, номінальну розрядну напругу 1.5 В (Рис.):



Окрім дисульфиду феруму часто використовується і сульфід FeS, проте його розрядна ємність є ще меншою. Але достатньо перспективним є модифіковані наноматеріали. TiO₂-модифіковані FeS нанодротини були синтезовані з використанням звичайного гідротермального методу. Батареї виготовлені з використанням FeS @ TiO₂ наноструктурованого аноду і LiMn₂O₄ нанодродинного катоду характеризуються доброю стабільністю навіть після циклів 500 розряд /заряд при щільності струму 400 мА г⁻¹. Питома енергоємність майже у двічі вища ніж у звичайних анодів із FeS (Рис.):



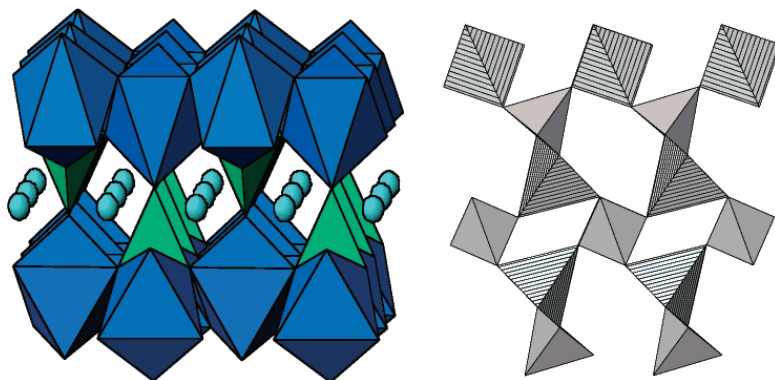
(X.Wang., et al.,Scientific Reports 3, 2007)

Li-FePO₄

Серед досліджених за останні роки катодних матеріалів найбільш перспективним щодо промислового використання вважається літійвмісний фосфат феруму LiFePO₄. Катоди на основі такого матеріалу демонструють високу структурну стабільність при циклічній інтеркаляції/деінтеркаляції Li⁺:

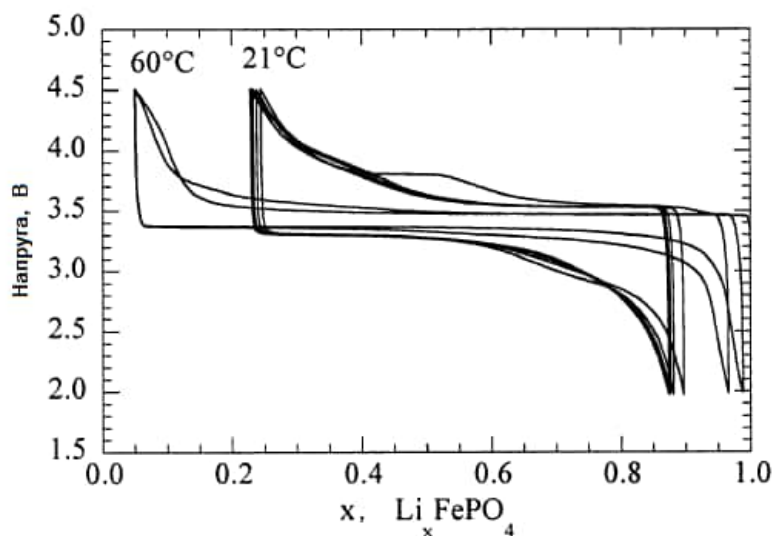


Кристалічна структура олівіну належить до орторомбічної сингонії (просторова група Pnma). У структурі LiFePO₄ йони оксигену створюють упаковку, близьку до найщільнішої гексагональної. Йони фосфору тетраедрично оточені йонами оксигену, причому тетраедри PO₄ з'єднуються між собою містками O-Fe-O. Кожний йон заліза октаедрично оточений шістьма йонами O²⁻. Структуру LiFePO₄ можна розглядати як систему координаційних поліедрів (Рис.):



(M. Stanley Whittingham, *Chem. Rev.* 2004, 104, 4271-4301)

Електрохімічна поведінка LiFePO_4 протягом циклювання навантаженням 1 mA/cm^2 при 21 і 60 °C показано на Рис.:

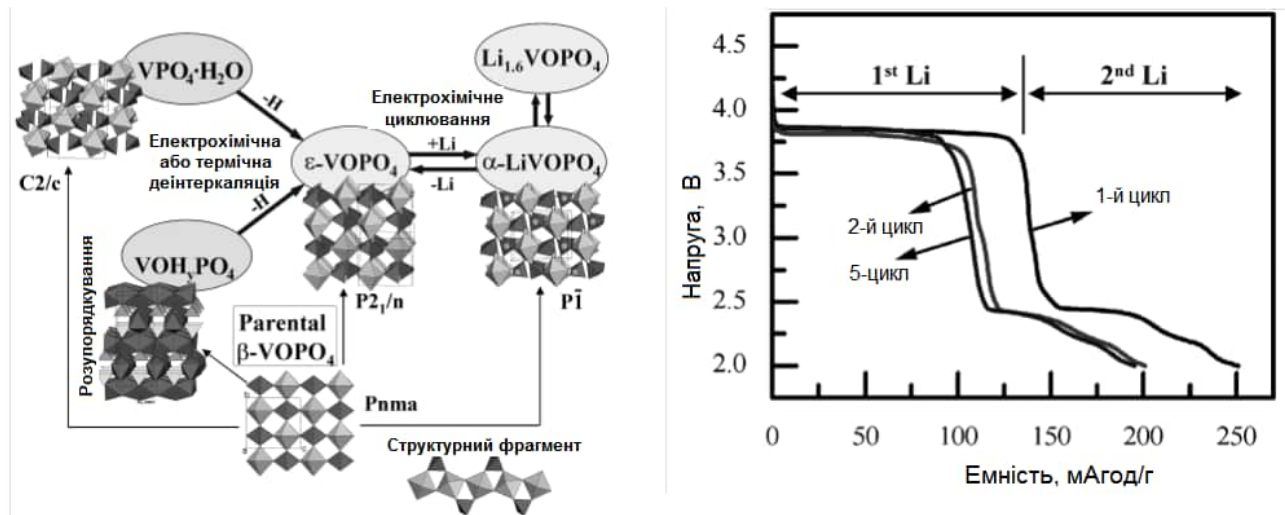


(Yang S; Song Y; Ngala K; Zavalij P. Y.; Whittingham, M. S. J. *Power Sources*, 2003, 119, 239)

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ та VOPO_4

Ряд ванадію фосфатів також були вивчені в якості потенційних катодів, в тому числі із загальною формулою $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ та VOPO_4 . $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ існує у двох формах: термодинамічно стабільній моноклінній і ромбодрічній формах, яка може формуватися шляхом іонного обміну та є ізоструктурною до типу NASICON. Дві стадії електрохімічного видалення літєвих іонів з ромбодрічної форми є при 3.77 В і 2.30 В відповідно (Рис.) Моноклінна форма представляє більший інтерес в якості катода оскільки іони літію можуть бути легко оборотно інтеркальовані навіть при високих струмових навантаженнях.

Фаза $\epsilon\text{-VOPO}_4$ має особливо цікаві властивості, потенціал на 0.5 В вище, ніж LiFePO_4 і більш високу електронну провідність, що призводить до можливості досягнення більш високих енергетичних характеристик. Схему взаємних фазових перетворень в процесах літування-делітування показано на Рис.:



(Song, Y.; Zavalij, P. Y.; Chernova, N. A.; Whittingham, M. S. J. *Electrochem. Soc.*)

5.1.3. Електроліти для літєвих ХДЄЄ

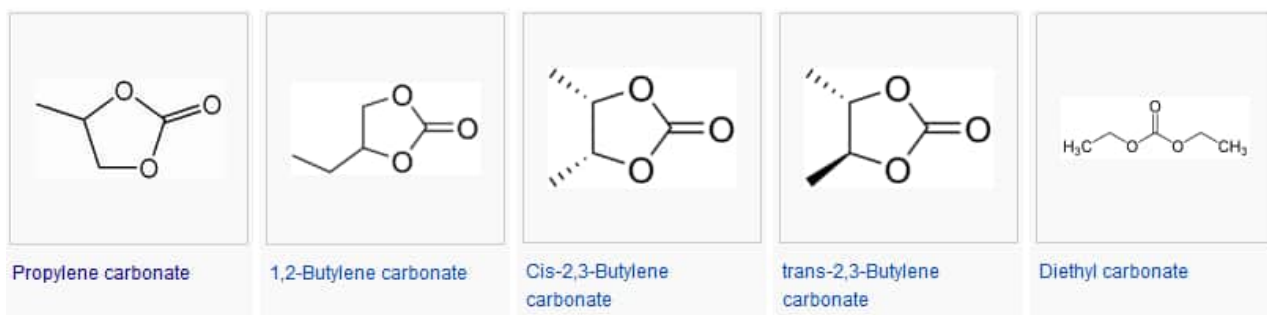
Електроліти в електролітичних елементах, конденсаторах, паливних елементах, або батареях служать в якості середовища для передачі зарядів, які у формі іонів, що знаходяться між парою електродів. Переважна більшість електролітів є електролітичними розчинами, які складаються з солей, розчинених у розчинниках - у воді (водні) або органічними молекулами (безводні), і є в рідкому стані в різному діапазоні температур.

Більшість композицій літєвих електролітів, є на основі розчину однієї або декількох солей літію в сумішах двох або більше органічних апротонних розчинників.

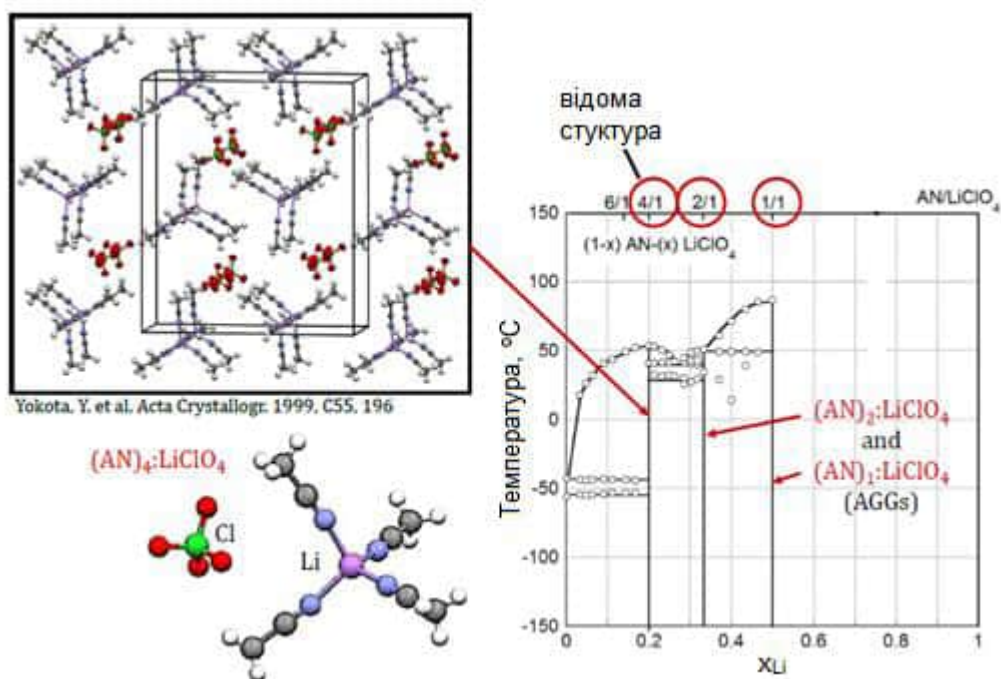
Електроліти для Літій-іонної акумуляторної батареї:

Соли: літій гексафторфосфат (LiPF_6), літій перхлорат (LiClO_4), літій тетрафторборат (LiBF_4), літій гексафторарсенат (LiAsF_6), літій гексафторосіліката (LiSiF_6), літій тетрафенілборат ($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), літій хлорид (LiCl), літій бромід (LiBr), літій алюміній чотирьохлористий (LiAlCl_4), та інші ($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$), (LiCF_3SO_3), ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$). $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ -LiBOB.

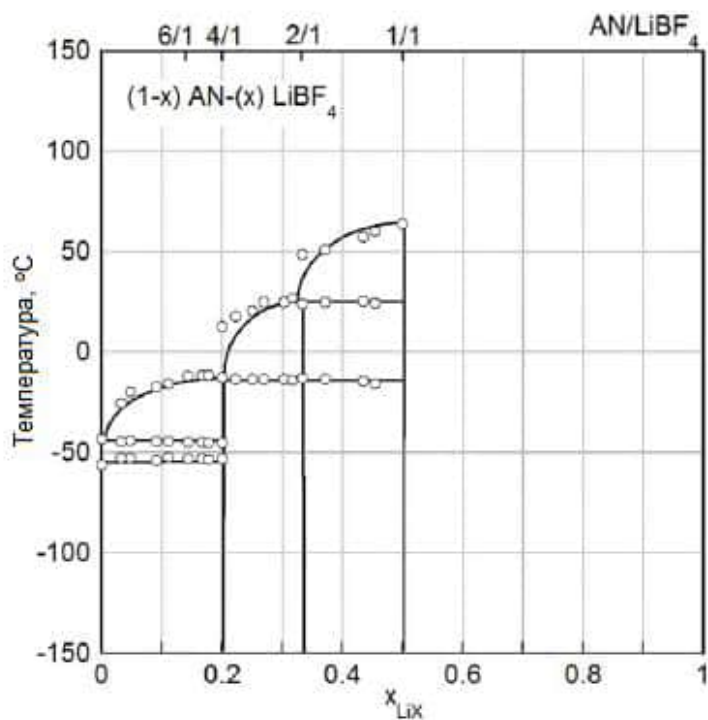
Розчинники: етиленкарбонат (ЕК), диетилкарбонат (ДЕК), диметилкарбонат (ДМК), етил-метил карбонат (ЕМС), пропіленкарбонат (ПК), метилформіат (МФ), метилакрилат (МА), метил-бутират (МБ), етилацетат (ЕА), етилен сульфат (ЕС), пропілен сульфід (ПС), диметилсульфід (DMS), діетиловий сульфат (DES), і тетрагідрофуран (THF), ацетонітрил (AN).



Солі із компонентами розчинника можуть утворювати проміжні фази, так, наприклад ацетонітрил із LiClO_4 три проміжні фази і для окремих із них визначено кристалічні структури:



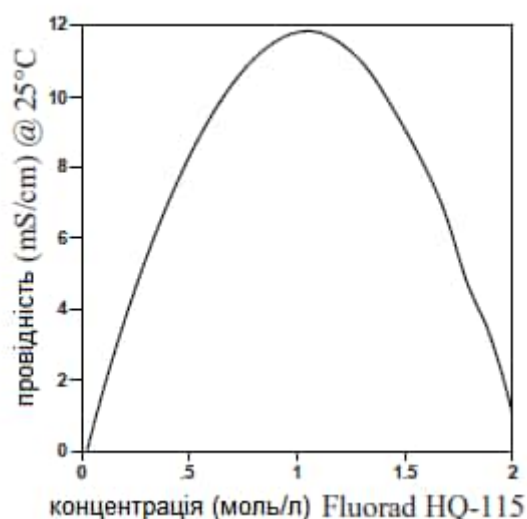
Також три фази, згідно діаграми стану, утворює ацетонітрил із LiBF_4 :



Літію(Біс)трифторметансульфонід ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) є основою 3M™ Fluorad™ електроліту (HQ-115), який ідеально підходить для органічних електролітів літєвих батарей. Дослідження циклічних вольтамперограмм вказує на добру електрохімічну стабільність. Літій органічний іон здатний до утворення сильних ковалентних зв'язків і є стійкий до термічного розкладу. Розчинність ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) у різних розчинниках при 25°C приведено у таблиці:

Розчинник	Розчинність
1,3-Dioxolane	56
1,4-Dioxane	<25
γ -Butyrolactone	50
Diethyl Ether	63
Dimethoxyethane	63
Ethyl Acetate	63
Isopropyl Ether	50
Methyl t-Butyl Ether	63
Propylene Carbonate	46
Tetrahydrofuran	56

Максимальна провідність електроліту є при концентарції 1 моль/л ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) у диметоксиетані (Рис.):



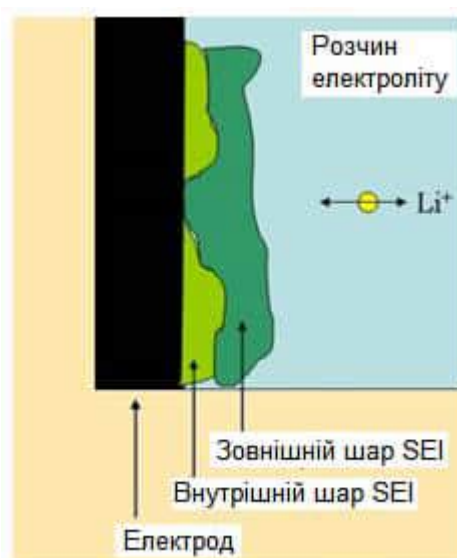
Роботоздатність електроліту забезпечується у дуже широкому температурному інтервалі, зокрема якщо використовувати суміші апротонних розчинників у різних об'ємних співвідношеннях (Таблиця):

Провідність електроліту на основі $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ при різних температурах

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ моль/л	Розчинники			Об'ємн. % розчинника			Провідність (мСм/см) при різних температурах (°C)									
	1	2	3	1	2	3	-50	-40	-30	-20	-10	0	20	40	60	80
1.0	2-MeTHF	EC	PC	75	12.5	12.5		2.07		3.40	4.28	5.12	7.06	8.71	10.41	12.02
1.0	g-Butyrolactone	DME		50	50				4.30	5.72	7.35	9.19	13.13	17.33	21.60	25.43
1.0	g-Butyrolactone	Ethyl- monoglyme		50	50				2.50	3.58	4.81	6.18	9.24	12.47	15.76	18.96
1.0	DME	EC		50	50				f	5.46	7.87	12.08	16.58	21.25	25.97	
1.0	DME	PC		50	50				3.92	5.44	7.19	11.23	15.51	19.88	24.30	
1.0	EC	Ethyl- monoglyme		50	50				f	4.03	5.49	8.70	12.07	15.74	19.47	
1.0	EC	PC		50	50		0.28	0.67	1.21	1.94	2.80	5.12	7.69	10.70	13.86	
1.0	Ethyl- monoglyme	Sulfolane		50	50		0.22	0.39	0.78	1.27	1.92	2.67	4.58	6.75	8.99	11.29
0.75	Sulfolane	Triglyme		50	50				0.23	0.45	0.80	1.24	2.58	4.22	6.30	8.60

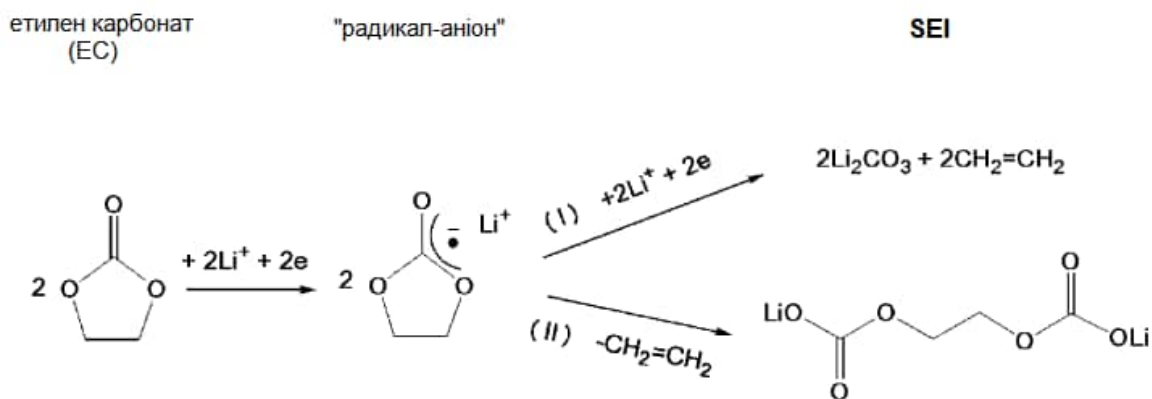
f = замерзання

Під час електрохімічних процесів відбувається розкладання органічного електроліту при взаємодії зі свіжоосадженим літєм, що призводить до утворення первинних і вторинних шарів пасивної плівки (SEI):



Проведено достатньо багато досліджень з використанням різних спектроскопічних методів які виявили, що основні компоненти SEI є продукти розкладу розчинників електроліту і солей. Ці компоненти включають в себе

Li_2CO_3 , літій-алкіл карбонат, літій-алкіл оксид і інші солі, такі як фрагменти LiF для LiPF_6 . Виходячи з цього, було запропоновано два механізми для електрохімічно індукованої взаємодії карбонатних розчинників із іонами літію, наприклад, для карбонат етилену (EC):



Обидва ці два механізми присутні в процесі формування SEI і конкурують один з одним. Згідно механізму (I) утворюються газоподібні продукти, і в результаті SEI містить Li_2CO_3 -фазу. Механізм (II) призводить до утворення нерозчинних в електроліті продуктів і тоді SEI є більш компактним і стабільним. Багато досліджень показали, що ці механізми залежить від морфології і хімії поверхні електроду, і пов'язані з каталітичною активністю свіжого графіту [Sheng Shui Zhang. *Journal of Power Sources* 162, 2006, 1379–1394].

Серед численних добавок, Літій біс(оксалату) борат LiBC_4O_8 (LiBOB), здається, єдиний, який є багатофункціональним для поліпшення літій-іонних батарей. LiBOB спочатку досліджувався в якості альтернативної солі, щоб поліпшити продуктивність високо-температурних літій-іонних акумуляторів [K. Xu, S.S. Zhang, T.R. Jow, W. Xu, C.A. Angell, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A26]. Показано, що ця сіль здатна стабілізувати та знизити утворення SEI при тривалому циклюванні. На основі результатів IFTR і XPS аналізів було встановлено, що LiBOB реагує з основними компонентами SEI з утворенням більш стабільних олігомерних молекулярних фрагментів.

